

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJER-
RUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-BERLIN, BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLS-
RUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, M. CENTNERSZWER-RIGA, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-
GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-
BRESLAU, V. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN,
FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-TÜBINGEN, H. GOLDSCHMIDT-OSLO, V. M. GOLD-
SCHMIDT-OSLO, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, V. HALBAN-FRANKFURT A. M.,
HANTZSCH-LEIPZIG, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, V. HEVESY-FREI-
BURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HORSTMANN-HEIDELBERG, HUND-ROSTOCK, HÜTTIG-PRAG,
JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-
BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-
DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MIT-
TASCH-OPPÄU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, PANETH-BERLIN, POLANYI-BERLIN, RIESEN-
FELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENIN-
GRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-WIEN, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRIN-
CETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, V. WARTENBERG-
DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN U. ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTFÜHRUNG:
M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 1

MIT 151 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1928 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

A-43

Inhalt von Band 1.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im September 1928.

Seite

<i>H. Beutler</i> und <i>M. Polanyi</i> , Über hochverdünnte Flammen. I. (Mit 9 Figuren im Text)	3
<i>St. v. Bogdandy</i> und <i>M. Polanyi</i> , Über hochverdünnte Flammen. II. (Mit 5 Figuren im Text)	21
<i>M. Polanyi</i> und <i>G. Schay</i> , Über hochverdünnte Flammen. III. (Mit 15 Figuren im Text)	30
<i>H. Ootuka</i> und <i>G. Schay</i> , Über hochverdünnte Flammen. IV. (Mit 3 Figuren im Text)	62
<i>H. Ootuka</i> und <i>G. Schay</i> , Über hochverdünnte Flammen. V. (Mit 3 Figuren im Text)	68
<i>F. W. Klingstedt</i> , Ultraviolette Absorptionsspektren einfacher Benzolderivate. (Mit 2 Figuren im Text)	74
<i>L. Ebert</i> , <i>R. Eisenschütz</i> und <i>H. v. Hartel</i> , Über die elektrische Symmetrie des Molekülbaus von Methanabkömmlingen. (Mit 4 Figuren im Text) . .	94
<i>Werner Lautsch</i> , Molekulare Lichtzerstreuung, Dielektrizitätskonstanten und Dispersion einiger organischer Verbindungen. (Mit 9 Figuren im Text)	115
<i>J. Estermann</i> , Elektrische Dipolmomente von organischen Molekülen. (Mit 4 Figuren im Text)	134
<i>J. Estermann</i> , Untersuchung elektrischer Dipolmomente von organischen Molekülen nach der Molekularstrahlmethode. (Mit 9 Figuren im Text) . .	161
<i>Fritz Paneth</i> und <i>Kurt Peters</i> , Heliumuntersuchungen. II. (Mit 6 Figuren im Text)	170
<i>N. Semenov</i> und <i>G. Rjabinin</i> , Die Oxydation des Schwefeldampfes bei niedrigen Drucken. (Mit 3 Figuren im Text)	192

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im November 1928.

<i>Richard Schmidt</i> , Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäuredimethylester. (Mit 10 Figuren im Text)	205
<i>Z. Bay</i> und <i>W. Steiner</i> , Über das Verhalten einiger Spektren des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen. I. Das Wasserstoffspektrum in Schwingungsentladungen und in der Paschenschen Hohlkathode. (Mit 3 Figuren im Text)	239
<i>Fritz Paneth</i> und <i>Kurt Peters</i> , Heliumuntersuchungen. III. Über das Verhalten von Helium zu Glas und Palladium und über die Frage der Heliumverbindungen. (Mit 2 Figuren im Text)	253

	Seite
<i>O. Blüh</i> und <i>W. Jost</i> , Elektrolytische Leitfähigkeit von Kristalloberflächen und Lockerionenleitung fester Salze	270
<i>A. B. Sagulin</i> , „Über Explosionstemperaturen von Gasgemischen bei verschiedenem Druck.“ (Mit 13 Figuren im Text)	275

Bücherschau.

<i>STEFFN MEYER</i> und <i>E. V. SCHWEIDLER</i> , Radioaktivität. Zweite vermehrte und teilweise umgearbeitete Auflage	292
--	-----

Heft 5.

Ausgegeben im November 1928.

<i>Gerhard Hettner</i> und <i>Franz Simon</i> , Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Umlagerungsgebiet. (Mit 9 Figuren im Text)	293
<i>Hans Fromherz</i> , Durchrechnung und Prüfung einer Apparatur zur quantitativen Messung von Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. (Mit 8 Figuren im Text)	301
<i>Hans Fromherz</i> , Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Bromsilberhydrosolen durch adsorbierte Silber- und Bromionen. (Mit 5 Figuren im Text)	324
<i>H. Fromherz</i> und <i>G. Karagunis</i> , Über die Beeinflussung der Lichtabsorption und der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineemulsionen durch adsorbierte Ionen. (Mit 3 Figuren im Text)	346
<i>A. J. Leipunsky</i> und <i>A. W. Sagulin</i> , Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff. (Mit 6 Figuren im Text)	362
<i>A. J. Leipunsky</i> , Die Oxydation des Quecksilbers in Gegenwart von glühendem Platin. (Mit 3 Figuren im Text)	369
<i>A. Eucken</i> , Zur Theorie des Ladungswechsels kolloider Teilchen. (Mit 2 Figuren im Text)	375
<i>E. Grüneisen</i> , Zur Kenntnis des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes. Bemerkungen zu einer unter gleichem Titel erschienenen Abhandlung von A. Eucken	379
<i>M. Polanyi</i> und <i>G. Schay</i> , Berichtigung zu der Arbeit „Über hochverdünnte Flammen. III“	384

Heft 6.

Ausgegeben im Dezember 1928.

<i>Georg-Maria Schwab</i> und <i>Erich Pietsch</i> , Zur Topochemie der Kontaktkatalyse	385
<i>Einar Broch</i> , Über die Gitterart einiger monoklinen Verbindungen vom Typus $MgWO_4$	406
<i>I. Estermann</i> , Elektrische Dipolmomente von organischen Molekülen. II.	422
<i>H. Kohner</i> , Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. (Mit 5 Figuren im Text)	427
<i>W. Geffcken</i> und <i>H. Kohner</i> , Über einige Verbesserungen der Methodik von Refraktionsmessungen an Lösungen. (Mit 7 Figuren im Text)	456
<i>S. Venkateswaran</i> und <i>A. Karl</i> , Der Ramaneffekt in Alkoholen. (Mit 3 Figuren im Text)	466

Zur Einführung.

Unseren Lesern wie der Gesamtheit der Fachgenossen legen wir heute den ersten Band einer neuen Abteilung unserer Zeitschrift vor. Die Gründe, die uns zu dieser Umgestaltung bewogen haben, sind die folgenden:

Die Forschung auf dem in unserer Zeitschrift gepflegten Grenzgebiet hat eine Entwicklung genommen, welche dieses in zwei Teile zu spalten droht, eine physikalische Chemie des Chemikers und eine solche des Physikers. Wenigstens gilt das für gewisse Gruppen innerhalb unseres Arbeitsgebiets. Die Gefahr ist gering für die chemische Thermodynamik, für die Anwendungen der kinetischen Theorie im allgemeinen, für die Elektrochemie und einiges Weitere. Hier ist das, was die Physik unserer Wissenschaft zu geben hat, Gemeingut der Physikochemiker geworden, und was an chemischem Material hierher gehört, das ist dem Physiker vertraut, der auf diesen Gebieten arbeitet — hier braucht an unseren Publikationsorganen nichts geändert zu werden.

Anders ist es bei den Fragen, die heute aktuellste Gegenstände der Forschung sind: die Probleme des Atombaus, des Zusammenschlusses der Atome zur Molekel, der intimeren Vorgänge bei der Entstehung der Spektren, bei photochemischen und rein chemischen Umsetzungen, sie alle sind in ihrer physikalischen Seite in so starkem Fluss, dass es für die Physikochemiker fast unmöglich ist, diese Wandlungen zu verfolgen, sie alle sind so reich an chemischen Einzel Tatsachen und Einzelercheinungen, dass es für die Physiker ebenso schwierig ist, diese zu kennen und zur Kritik und zur Ausgestaltung ihrer Theorien im gegebenen Augenblick heranzuziehen. Auf diesen Gebieten haben wir eine physikalische und eine chemische Richtung der Forschung, eine Zersplitterung, wo nur engste Vereinigung eine volle Ausnutzung der Energie der Forschungsarbeiten gewährleisten kann.

Hier soll die Umgestaltung unserer Zeitschrift helfen und zwar auf einem Wege, der allerdings zunächst nicht nach Sammlung aussieht. Wir wollen die Zeitschrift in Zukunft in zwei Teile zerlegen, die jeder für sich bezogen werden können. Der erste soll die Gebiete umfassen, für die eine Wandlung unnötig erscheint. Er ist für denselben Leserkreis bestimmt, den die Gesamtzeitschrift jetzt besitzt, für die zünftigen Physikochemiker und für die Physiker und Chemiker,

die sich für diese Gebiete interessieren und in ihnen arbeiten. Es erscheint demgemäss unverändert und ohne Unterbrechung der bisherigen Bandfolge.

Der zweite Teil soll die Chemie der Elementarprozesse und den Aufbau der Materie behandeln. Er wendet sich natürlich zunächst an den alten Leserkreis der Zeitschrift, aber darüber hinaus an die Physiker experimenteller wie theoretischer Richtung, welche diese Probleme behandeln und denen wir hoffen, auf diesem Wege die einschlägigen Arbeiten der Physikochemiker vorführen zu können, wie wir wünschen umgekehrt ihre Arbeiten auch ins Lager der Chemiker zu leiten. In diesem zweiten Teil unserer Zeitschrift hoffen wir die Sammelstelle schaffen zu können, welche Physiker und Chemiker vereint zu gemeinsamer Arbeit an diesen Grundfragen beider Wissenschaften.

Das vorliegende erste Doppelheft gibt ein Bild unserer Pläne dar; es bringt eine Reihe von Abhandlungen, welche den laufenden Eingängen der letzten Monate entnommen sind. Es ist aber beabsichtigt, in der Folge auch zusammenfassende Berichte über einzelne Arbeitsgebiete aufzunehmen, um dadurch das gegenseitige Verständnis zu fördern und für die Arbeiten der anderen Abteilung Interesse zu wecken. In diesen Berichten sollen insbesondere die neuesten atomphysikalischen Arbeiten, welche wegen ihres grossen mathematischen Aufwandes fast zu einer Geheimwissenschaft geworden sind, weiteren Kreisen zugänglich gemacht werden.

In die Redaktion sind neben den bisherigen Herausgebern M. BODENSTEIN und C. DRUCKER die Herren G. JOOS-Jena und F. SIMON-Berlin eingetreten, und zahlreiche Fachgenossen, deren Namen das Titelblatt verzeichnet, haben sich freundlichst bereit erklärt, unsere Bestrebungen zu unterstützen.

Berlin, Jena, Leipzig im September 1928.

Herausgeber und Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Über hochverdünnte Flammen. I.

Flammen im einfachen Rohr. Vorläufige Analyse des Reaktionsmechanismus. Reaktionsgeschwindigkeit, Leuchtvorgang.

Von

H. Beutler und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Beim Zusammenströmen von Gasen hoher Reaktionsfähigkeit und geringer Dichte im Vakuum entstehen „hochverdünnte Flammen“. Es werden Alkalimetall-dämpfe mit Halogenen (bzw. Halogenverbindungen) zur Umsetzung gebracht, wobei die Reaktionspartner etwa 10^{-3} mm Hg-Druck haben: Aus der Verteilung des Alkalihalogenidniederschlags längs des zylindrischen Reaktionsrohrs ist die Reaktionsgeschwindigkeit berechenbar. Die auftretende Lichterscheinung ist eine Chemilumineszenz, sie lässt auf den Reaktionsablauf schliessen. Besonders werden die Reaktionen $Na + Cl_2$ und $Na + J_2$ quantitativ untersucht. Es ergibt sich, dass primär die Umsetzung $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ bei jedem Stosse mit etwa 10fachem Querschnitt stattfindet; die so entstandenen Cl -Atome (bzw. J -Atome) reagieren in sekundärer Weise mit Na_2 ; $Na_2 + Cl = NaCl + Na$. Das entstandene $NaCl$ ist sehr energiereich und regt durch Stoss unbeteiligte Na -Atome zur Emission an.

Die Reaktion von Alkalimetallen im Dampfzustand mit gasförmigen Halogenen und Halogenidverbindungen ist in den letzten Jahren nach dem Vorgang von HABER und ZISCH¹⁾ mehrfach der Gegenstand näherer Untersuchung geworden. HABER und ZISCH und später FRÄNZ und KALLMANN²⁾ hatten solche Umsetzungen in Stickstoff von Atmosphärendruck herbeigeführt; von den Verfassern³⁾ wurde die Reaktion ins Vakuum übertragen und in dieser Form weiterhin in bezug auf spektrale Emission von LJALIKOV und TEREIN⁴⁾, den Verfassern⁵⁾ und von BEUTLER und JOSEPHY⁶⁾, bezüglich Lichtstärkeerhöhung von BOGDANDY und POLANYI⁵⁾, bezüglich der D -Linienbreite

¹⁾ F. HABER und W. ZISCH, Z. Physik 9, 302. 1922. ²⁾ H. FRÄNZ und H. KALLMANN, Z. Physik 34, 924. 1925. ³⁾ H. BEUTLER und M. POLANYI, Naturwiss. 18, 711. 1925. ⁴⁾ K. LJALIKOV und A. TEREIN, Naturwiss. 14, 83. 1926. Z. Physik 40, 107. 1926. ⁵⁾ H. BEUTLER, St. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Physik 47, 379. 1928. ⁶⁾ H. BEUTLER und B. JOSEPHY, Naturwiss. 15, 540. 1927.

von HASCHE, POLANYI und VOGT¹⁾) untersucht. Kürzlich hat V. KONDRATJEW²⁾) einige Reaktionen behandelt.

Diese Notiz gibt im Auszug jene Ergebnisse unserer ausführlicheren in der Z. Physik³⁾) erschienenen Abhandlung wieder, deren Kenntnis zum leichteren Verständnis der nachfolgenden Arbeiten dienlich erscheint. Bezugnahme auf die frühere Arbeit erfolgt durch die Buchstaben (Z. Ph.).

Es entstehen flammenartige Erscheinungen, wenn zwei Gase von besonders grossem Reaktionsvermögen bei Drucken von 0.001 mm bis 0.01 mm im Vakuum zusammengeführt werden. So wurden Dämpfe einerseits der Alkalimetalle, *Na* und *K*, andererseits der Halogene, flüchtiger Halogensalze, sowie der Halogenwasserstoffe als Reaktionspartner gewählt.

Die beiden Gasströme, die in der Flamme zusammenfliessen und verzehrt werden, dringen um so tiefer ineinander ein, je langsamer die Umsetzung vor sich geht. Wenn die Gasdrucke so gering sind, dass die mittlere Weglänge mehrere Zentimeter beträgt, so wird die Flamme auch dann noch mehrere Zentimeter lang sein, wenn jeder Zusammenstoss zur Umsetzung führt. Die Länge der hochverdünnten Flammen steht also in Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit und liefert infolge der hohen Verdünnung auch noch für die denkbar schnellsten Umsetzungen eine der Messung zugängliche Grösse zu deren Bestimmung.

Die Länge der Flamme wurde auf zwei Arten gekennzeichnet: Durch die Abscheidung des gebildeten Alkalihalogenids und die Verteilung des bei der Reaktion auftretenden Lichts längs der Reaktionszone. Die Untersuchung dieser beiden Verteilungskurven bildet den Hauptinhalt der vorliegenden Mitteilung.

Ausführlicher untersucht wurden Flammen von $Na + Cl_2$ und von $Na + J_2$. Daher beziehen wir uns in der Folge zunächst auf diese Stoffe. Die Flamme wurde in einem evakuierten geheizten Glasrohr von etwa 1 m Länge und 3 cm Weite erzeugt, in das von einem Ende der Natriumdampf, vom anderen das Halogen (Cl_2 oder J_2) zugeführt wurde (Fig. 1). Bei Einstromungsdrucken von etwa 0.01 mm bildet sich im Rohre eine leuchtende Reaktionszone von 10 bis 20 cm Länge aus, die den Zustrom der beiden Komponenten dauernd und vollständig verzehrt.

¹⁾ R. L. HASCHE, M. POLANYI u. E. VOGT, Z. Physik 41, 583. 1927. ²⁾ V. KONDRATJEW, Z. Physik 45, 67. 1927. 48, 310. 1928. ³⁾ Z. Physik 47, 379. 1928.

Es wurden zwei Versuchsreihen mit etwas verschiedener Anordnung ausgeführt (Fig. 2 und 3):

1. In ein Rohr von 3 cm lichter Weite wurden dicht aneinander anschliessende und der Rohrwand anliegende Glasringe von 2·75 cm lichter Weite eingefügt. Nach dem Brennen der Flamme wurden die

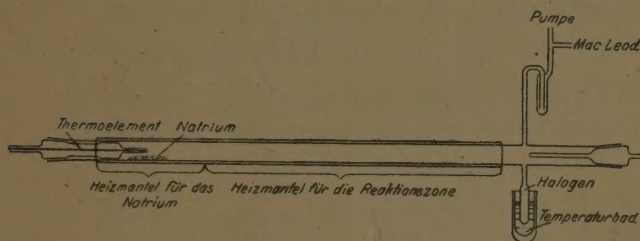


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Ringe herausgenommen und auf jedem einzeln durch Titration die Niederschlagsmenge bestimmt. Die Ringe waren je 2 (bzw. 3) cm lang.

2. In das Rohr von 3 cm lichter Weite wurde ein Glasstab von 1·4 cm Durchmesser axial eingeführt. Auf diesen als Träger waren

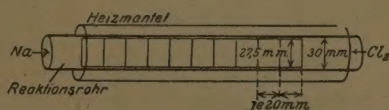


Fig. 2.

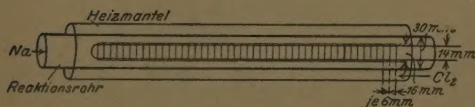


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Anordnung von Glasringen zur Bestimmung der Niederschlagsverteilung in der Flamme.

eng anpassende Glasringe von 6 mm Länge und 1 mm Wandstärke dicht aneinander schliessend aufgereiht worden, so dass sie einen Zylinder von 16 mm Durchmesser bilden. Der ringförmige Raum von 7 mm Radiendifferenz zwischen diesem Zylinder und dem Rohr dient der Strömung und der Reaktion der Gase. Nach dem Versuch nahm man den zentrisch eingesteckten Stab (mit den Ringen) heraus und be-

stimmte die auf den einzelnen Ringen niedergeschlagene Salzmenge mittels Titration.

Zur Bestimmung der Lichtverteilung entlang des Rohrs wurde die Flamme fotografiert und die Schwärzungskurve der Platte mit Hilfe des registrierenden Mikrophotometers von P. P. KOCH und F. GOOS bestimmt.

Verteilung des Niederschlags.

Die Fig. 4 bis 7 zeigen die Ergebnisse je eines Versuchs mit Cl_2 und J_2 unter Verwendung der Anordnungen I und II.

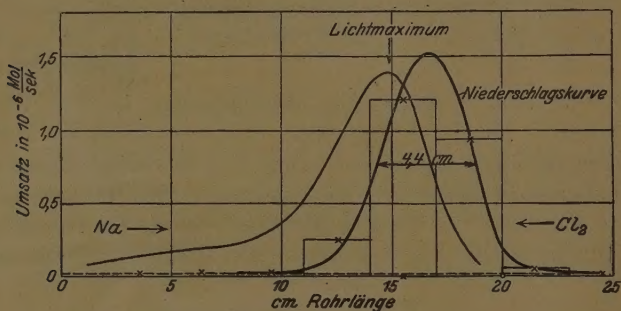


Fig. 4.

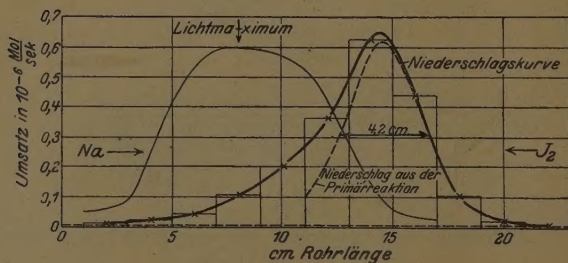


Fig. 5.

Fig. 4 und 5. Verteilung des Niederschlags und Schwärzungskurve der Chemilumineszenz. Das Na reagierte bei dem Versuch Fig. 4 mit Cl_2 , Fig. 5 mit J_2 .

In Fig. 4 und 5 wurde Anordnung I benutzt.

Ein Fehler, der alle Werte der Kurven um einen geringen Betrag erhöht, entsteht dadurch, dass die Flamme vor ihrer Einstellung an eine bestimmte Stelle meist ein- bis zweimal durch das Rohr hindurch-

läuft. Die so entstandene dünne Niederschlagshaut, die nicht von der während des Versuchs ruhig brennenden Flamme herrührt, bringt man in Abzug, indem man die Kurve auf die etwas nach oben verschobene Abszisse bezieht, die in den Fig. 4 bis 7 punktiert eingetragen ist.

Man erkennt aus den Figuren, dass bei der zuerst verwendeten Anordnung I, bei der 2 und 3 cm breite Ringe benutzt wurden, die Kurve nicht durch so viele beobachtete Punkte gestützt ist, wie bei

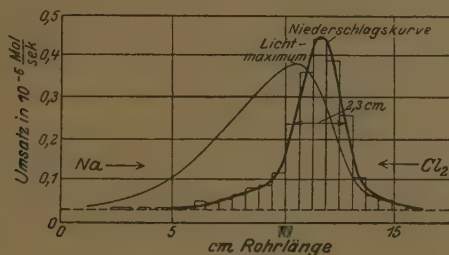


Fig. 6.

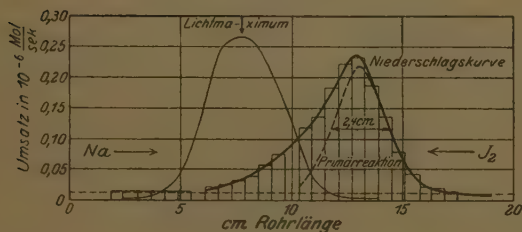


Fig. 7.

Fig. 6 und 7. Verteilung des Niederschlages und Schwärzungskurve der Chemilumineszenz. Das Na reagierte bei dem Versuch Fig. 6 mit Cl_2 , Fig. 7 mit J_2 .

In Fig. 6 und 7 wurde Anordnung II benutzt.

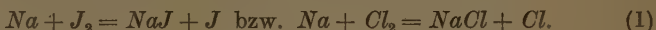
der später benutzten Anordnung II, die mit 6 mm langen Ringen arbeitet. Wir werden daher auf die letzteren Versuche grösseres Gewicht legen können.

Reaktionsfolge.

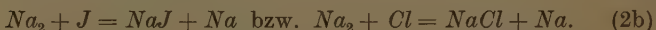
Es fällt sofort die Verschiedenheit auf, die zwischen den Kurven der NaCl - und der NaJ -Bildung besteht: Die für NaCl verlaufen symmetrisch (Fig. 4 und 6), die für NaJ zeigen nach der Na-Seite einen flachen Abfall (Fig. 5 und 7).

Die Betrachtung des Reaktionsmechanismus erklärt diese Unsymmetrie und führt sogar zur Annahme, dass sie auch bei Cl_2 prinzipiell vorhanden sein muss, wenn sie auch nicht beobachtbar ist. Da nämlich infolge der hohen Verdünnung die Dreierstösse keinen messbaren Beitrag zur Reaktion liefern können, muss diese (wie später noch näher zu begründen sein wird) in Stufen verlaufen nach den Gleichungen:

Primärreaktion:



Sekundärreaktion:



Die bei der primären Reaktion entstehenden freien Halogenatome strömen nach beiden Seiten ab. Auf der Halogeneseite vereinigen sie sich wieder zu Molekülen, auf der Na -Seite ist jedoch ausserdem eine Reaktion mit Natrium möglich, die eine zusätzliche Niederschlagsmenge erzeugt. Der so entstandene Niederschlag ist es, der den langsamen Abfall der Kurve nach der Na -Seite herbeiführt. Je langsamer die sekundäre Reaktion vor sich geht, um so weiter wird das Maximum dieser sekundären Niederschlagskurve nach der Natriumseite verschoben. Den Befund, dass der sekundäre Niederschlag bei der Cl_2 -Reaktion nicht merklich wird, erklären wir mit einer grösseren Geschwindigkeit der sekundären Reaktion, zufolge deren die sekundäre Niederschlagskurve ganz in die primäre hineinfällt.

Auf Grund dieser Überlegung werden die NaJ -Kurven aus einer von der primären und einer von der sekundären Reaktion herrührenden Kurve zusammengesetzt angenommen. Da der J_2 -seitige Ast der Kurve durch die sekundäre Reaktion kaum beeinflusst sein kann, so haben wir die Niederschlagskurve der primären Reaktion aus der J_2 -Seite der Kurve so konstruiert, dass die primäre Reaktion einen symmetrischen Verlauf hat. Man sieht diese Konstruktion in Fig. 8 ausgeführt. Da uns hier in erster Linie die Halbwertsbreite der Kurve interessiert (siehe S. 13), so geht dieses Verfahren im wesentlichen darauf hinaus, dass wir bei J_2 für diese Breite den doppelten Abstand des J_2 -seitigen Halbwerts von der Maximumordinate eingeführt haben.

Der Umstand, dass bei der Reaktion mit Cl_2 die Niederschläge der primären und sekundären Reaktion nicht getrennt werden können,

wird bei der Auswertung dadurch berücksichtigt, dass nur der halbe Umsatz in Rechnung gesetzt wird.

Eine weitere kleine Korrektur der Halbwertsbreite ist durch den Umstand begründet, dass die im Innern des Rohrs entstehenden Na-Halogenidmoleküle in beliebiger Richtung wegfiegen und dadurch die

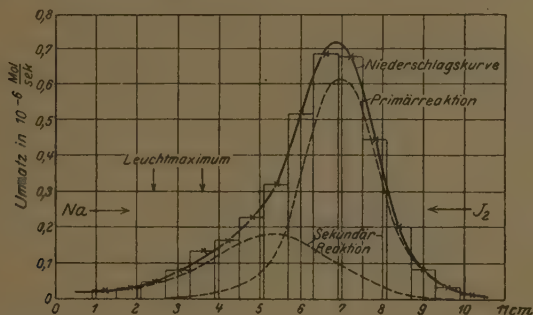


Fig. 8. Zerlegung der Niederschlagskurve von NaJ in zwei Teile, die von primärer und sekundärer Reaktion herrühren.

Niederschlagsverteilung an der Glaswand ein etwas „verwaschenes“ Bild der Verteilung der Entstehung des Na-Salzes im Rohrrinnern gibt.

Eine Berechnung ergab, dass man diesem Fehler Rechnung trägt, wenn man von der Halbwertsbreite bei Anordnung I 0.6 cm, bei Anordnung II 0.1 cm abzieht.

Erste Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die theoretische rechnerische Erörterung der Niederschlagsverteilungskurven führen wir unter der Annahme aus, dass die Strömung der Gase als „KNUDSENSche thermische Molekularströmung“ verläuft, da die mittlere freie Weglänge grösser als der Rohrdurchmesser ist.

Nach KNUDSEN gilt für die Molekularströmung die Formel¹⁾:

$$Q = \frac{dp}{dl} \cdot \frac{1}{K}, \quad (1)$$

worin Q die pro Sekunde durch den Querschnitt strömende Menge in Mol bezeichnet, ferner p den Druck in Bar $\left(= \frac{1 \text{ Dyn}}{\text{cm}^2} = \sim 10^{-6} \text{ Atm.} \right)$,

¹⁾ Die Gültigkeit dieser Formel bei unseren Versuchen ist durch besondere Messungen bewiesen worden. (Siehe K. WELKE, Diss. Berlin 1928.)

l die Rohrlänge und K den Rohrwiderstand (für die betreffende Substanz bei der Versuchstemperatur) pro Längeneinheit bedeutet. Für ein zylindrisches Rohr vom Durchmesser d und eine Substanz vom Molekulargewicht M wird

$$K = \frac{6}{d^3} \sqrt{\frac{M \cdot R \cdot T}{2\pi}}.$$

Nun gilt im stationären Zustand für jedes Längenelement des Rohrs, dass die Differenz der zu- und abströmenden Menge einer jeden Komponente gleich ist der in dem Längenelement des Rohrs umgesetzten Menge (U):

$$\frac{d^2 p}{dl^2} \cdot \frac{1}{K} - U = 0. \quad (2)$$

Mit Hilfe von (2) können wir die Verteilung des Na -Druckes im Rohre aus der Niederschlagsverteilung berechnen, wenn wir annehmen,

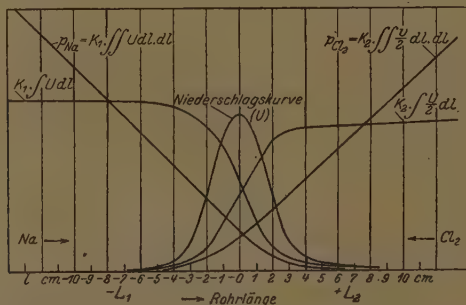


Fig. 9. Berechnung des Druckverlaufs der Komponenten durch doppelte Integration der Niederschlagskurve.

dass die in einer bestimmten Zone pro Sekunde umgesetzte Na -Menge dem pro Sekunde dort abgeschiedenen Na -Halogenidniederschlag äquivalent ist. Die auf die Zeiteinheit bezogene Niederschlagskurve ist eine Funktion $U = f(l)$, und man kann, da diese Kurve bekannt ist, die aus (2) folgende Gleichung

$$p_{Na} = K \iint U \cdot dl \cdot dl$$

graphisch auswerten.

Diese Integration ist in Fig. 9 an einem Beispiel durchgeführt worden unter folgenden Beziehungen zu dem ausgeführten Versuch: Der Nullpunkt von l wird an der Stelle des Maximums der Niederschlagskurve angenommen. Durch die Öffnung des Rohrs, die nach

links auf der negativen l -Achse gelegen ist, strömt der Natriumdampf ein, am anderen Ende wird das Halogen eingeführt. Die Strecke, entlang deren die merklichen Niederschlagsmengen entstanden sind, reicht von $-L_1$ bis $+L_2$. Nur links von L_2 ist Na -Dampf vorhanden. Es gilt also:

$$\left. \begin{array}{l} p_{Na} = 0 \\ \frac{dp_{Na}}{dl} = 0 \end{array} \right\} \text{ für } l \geq L_2.$$

Mit Hilfe dieser beiden Feststellungen ist (2) graphisch integrierbar und führt in dem ausgerechneten Beispiel zu Fig. 9. In der Figur ist auch die Verteilung des Cl_2 -Drucks angegeben. Die Berechnung berücksichtigt, dass 1. K_2 , der Rohrwiderstand von Cl_2 , entsprechend der Verschiedenheit der Molekulargewichte im Verhältnis $\sqrt{\frac{71}{23}}$ vergrößert ist ($K_2 = 1.8 K_1$) und 2. bei der Bindung eines Cl_2 -Moleküls zwei $NaCl$ -Moleküle entstehen und somit gilt:

$$p_{Cl_2} = K_2 \cdot \iint \frac{U}{2} dl \cdot dl.$$

Bemerkt sei noch, dass für den Druckverlauf von Cl_2 die Gleichung nicht mit derselben Genauigkeit wie für Natrium gültig ist, weil die Niederschlagsbildung nicht nur von Cl_2 - (bzw. J_2 -) Molekülen, sondern zum Teil auch von Cl - (bzw. J -) Atomen herrührt (siehe oben Sekundärreaktion). Wenn man dies in erster Näherung nur als halben Umsatz in Rechnung setzt, erhält man die in der Figur gezeichnete p_{Cl_2} -Kurve.

Man bemerkt, dass ausserhalb der von $-L_1$ bis $+L_2$ sich erstreckenden Reaktionszone der Druckabfall geradlinig verläuft mit einer Neigung, die gleich

$$K_1 \int_{+L_2}^{-L_1} U dl \text{ bzw. } K_2 \int_{-L_1}^{+L_2} \frac{U}{2} dl$$

ist, also gleich dem mit K multiplizierten Gesamtumsatz (bzw. halben Gesamtumsatz) in der Zeiteinheit.

Bei der Integration kann man, wie erwähnt, bei Versuchen im zylindrischen Rohr (Anordnung I) für den Rohrwiderstand (K^I) den theoretischen Wert

$$K_1^I = 1.2 \cdot 10^5$$

verwenden. Strömungsversuche mit Anordnung II ergaben (als Mittelwert von vier Bestimmungen) für diesen Fall den Rohrwiderstand (K^{II})

$$K_1^{\text{II}} = 2.2 \cdot 10^5.$$

Das in Fig. 9 verarbeitete Beispiel (Versuch Nr. 730) ist, da die Anordnung I verwendet wurde, mit K^{I} berechnet worden.

Aus den so gewonnenen Kurven für p_{Na} und p_{Cl_2} kann man eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit an jedem Punkte des Rohrs durchführen, indem man

$$k \cdot q \cdot p_{\text{Na}} \cdot p_{\text{Cl}_2} = \frac{U}{2}$$

setzt, worin k die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit in den Masseinheiten $\text{Mol/cm}^3 \cdot \text{sec}$ Umsatz bei der Druckeinheit 1 Bar ist. In Fig. 9 ergibt der Versuch 730 an der Stelle des Niederschlagsmaximums:

$$p_{\text{Na}} = 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg} = 0.76 \text{ Bar},$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg} = 0.66 \text{ Bar}.$$

An dieser Stelle beträgt der Umsatz infolge der Reaktion eines Atoms Na mit einem Cl_2 -Molekül (Primärreaktion) pro Kubikzentimeter Volumen (Querschnitt $q = 5.5 \text{ cm}^2$):

$$\frac{1}{2} \frac{U}{q} = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/cm}^3 \cdot \text{sec}$$

und hieraus ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit $k = 2.0 \cdot 10^{-7}$. Diese Methode ergibt eine Annäherung an den richtigen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. die Tabelle 1, Versuch Nr. 730: unkorrigierter Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = 4.5 \cdot 10^{-7}$), hat aber den Nachteil, dass sie von Punkt zu Punkt der Niederschlagskurve mit den Versuchsfehlern in jedem einzelnen Beobachtungswerte schwankende Konstanten ergibt und man keinen Anhaltspunkt für die Bildung eines rationalen Mittelwerts dieser Konstante hat¹⁾. Deshalb wurde, wie bereits angedeutet, eine Methode angewandt, die sich auf die Messung der Breite, insbesondere der Halbwertsbreite der Niederschlagskurven stützt.

¹⁾ Die Rechnung ist auch noch mit einer Unsicherheit behaftet, die bei der späteren Rechnungsweise wegfällt, indem hier zur Bestimmung von p_{Na} (und damit auch von p_{Cl_2}) der Dampfdruck des Na -Dampfes über dem flüssigen Natrium, sowie auch die Distanz dieser Dampfquelle vom Reaktionsort verwendet werden muss.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der Breite der Niederschlagskurve.

Die mathematischen Grundlagen dieser Methode liefert die Auflösung der Differentialgleichung (2) (S. 10). Für eine bimolekulare Reaktion zwischen Na -Atomen und Cl_2 -Molekülen wird im Rohr vom Querschnitt q , wenn alles Cl_2 (mit je 2 Na -Atomen) abreagiert,

$$\frac{1}{K_1} \cdot \frac{d^2 c_1}{dl^2} - 2 q k c_1 c_2 = 0, \quad (3)$$

$$\frac{1}{K_2} \cdot \frac{d^2 c_2}{dl^2} - q k c_1 c_2 = 0,$$

wobei die Indices 1 sich auf Na , die 2 auf Cl_2 beziehen und K_1 , K_2 die Rohrwidestände (siehe oben), k die Geschwindigkeitskonstante bedeuten. Diese Gleichungen ergeben (Z. Ph.):

$$k = \frac{27}{B^3} \cdot \frac{1}{2 q \cdot U \cdot K_1 \cdot K_2}. \quad (4)$$

Tabelle I. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus der Halbwertsbreite der Reaktionszone.

Versuch Nr.	Reaktion	Apparat	Breite cm	Umsatz $\cdot 10^6$ Mol/sec	B^3	$U \cdot B^3$ $\cdot 10^4$	$k \cdot 10^7$	$k' \cdot 10^7$	Entfernung des Lichtmaximums vom Niederschlagsmaximum cm
729	Cl_2	I	3.2	7.67	32.8	2.3	4.1	7.6	2
730	Cl_2	I	3.8	3.83	55.0	2.1	4.5	7.5	1
731	Cl_2	I	4.4	2.45	85.0	2.1	4.5	7.0	1
733	Cl_2	I	3.6	5.57	46.6	2.6	3.7	6.4	1.5
738	Cl_2	II	2.3	2.0	12	0.24	12	13.5	1
745	Cl_2	II	1.65	8.5	4.5	0.38	7.5	9.0	1
750	Cl_2	II	2.2	4.5	10.6	0.48	6.1	6.9	1
724	J_2	II	2.9	1.15	24.4	0.28	10	11	5.7
751	J_2	II	2.0	2.8	8.0	0.22	13	15	6.0
755	J_2	II	2.1	3.0	9.3	0.28	10	11.5	5.7
756	J_2	II	2.6	1.55	17.5	0.27	11	12.5	5.0
698	J_2	II	1.95	3.6	7.4	0.27	11	13	—
699	J_2	II	2.1	3.07	9.3	0.28	10	12	—
726	J_2	I	4.2	1.86	74	1.4	6.8	11	6.5
727	J_2	I	4.8	2.2	100	2.4	3.9	6	11

B = Halbwertsbreite der Niederschlagskurve in Zentimeter.

U = Umsatz in Mol/sec.

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Partialdruck von 1 Bar der Reaktionsteilnehmer; aus B und U berechnet nach Gleichung (4).

k' = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet nach Korrektur der Niederschlagsbreite auf die Breite der Reaktionszone.

Dies ist der Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit, den die Messung der Halbwertsbreite B , der Niederschlagszone zu berechnen gestattet. Die prinzipielle Grundlage zur Ausrechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus den Kurven der Niederschlagsverteilung ist hiermit erreicht. Vor der Anwendung der Gleichung müssen jedoch die Kurven noch korrigiert werden, wie oben ausgeführt ist. Der Umstand, dass bei der Reaktion mit Cl_2 die Niederschläge der primären und sekundären Reaktion nicht getrennt werden können, wird bei der Auswertung dadurch berücksichtigt, dass nur der halbe Umsatz in Rechnung gesetzt wird. Die schliesslich gewonnenen Halbwertsbreiten und die hieraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Aus bereits erwähnten Gründen halten wir die mit Anordnung I gewonnenen etwas kleineren Konstanten für fehlerhaft und nehmen die mit Anordnung II bestimmten für richtig an.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die sich bei dem Druck der beiden Reaktionsteilnehmer von je 1 Bar und 300°C ergeben würde, wenn bei normalem gastheoretischen Querschnitt jeder Zusammenstoss zur Reaktion führt, beträgt $1 \cdot 10^{-7}$ [Z. Ph.¹⁾]. Da unsere Messungen rund das 10fache dieses Werts ergeben (vgl. Tabelle 1), so ist anzunehmen, dass hier jeder Stoss zur Reaktion führt, wobei der Wirkungsquerschnitt etwa 10mal grösser ist als der gastheoretische.

„Elementarreaktionen“.

Die bisherige Diskussion der primären Umsetzung ging von der Voraussetzung aus, dass diese im wesentlichen im Gasraum vor sich geht. Diese Annahme lässt sich aus den Versuchen, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden, nur mit Wahrscheinlichkeit begründen. Aus den weiter unten besprochenen Messungen der „Lichtausbeute“ ergibt sich lediglich, dass etwa $\frac{5}{1000}$ der Reaktion im Gasraum vor sich geht, weil ein solcher Anteil zur Lichtemission im Gasraum führt. Da jedoch spätere Versuche unter wenig abgeänderten Bedingungen bis zu 35% Lichtausbeute ergeben haben, so dürfen wir annehmen, dass zumindest ein Drittel der Reaktion Gasreaktion ist.

Ähnlich wie Cl_2 und J_2 verhält sich bei Einwirkung auf Na -Dampf eine Reihe chemisch analoger Körper, über die später noch zu be-

¹⁾ In Z. Ph. ist zufolge eines Rechenfehlers der Wert doppelt so hoch angegeben.

richten sein wird. Genauer untersucht sind bisher im hiesigen Laboratorium Br_2 , $BrCN$, $ClCN$, $HgCl_2$, $HgBr_2$. Auf Grund vorläufiger Beobachtungen sind diesen noch anzureihen $CdCl_2$, Cu_2Cl_2 , $Hg(CN)_2$, CrO_2Cl_2 , SO_2Cl_2 . Weitere Versuche haben erwiesen, dass auch die Reaktionen von Cl_2 und $HgCl_2$ mit K in gleicher Weise verlaufen wie mit Na .

Ferner haben wir Versuche mit Na und HCl ausgeführt und fanden auch hier ähnliches Verhalten, wie bei den vorher genannten Reaktionen mit dem Unterschied, dass die Reaktionszone hier deutlich breiter ist, was darauf hinweist, dass diese Umsetzung langsamer (schätzungsweise 100 mal langsamer) vor sich geht. Wenn wir zunächst von diesem letzten Fall absehen, so haben wir hier eine Reihe von Umsetzungen vor uns, die wir insgesamt als Momentanreaktionen bezeichnen konnten, in dem Sinne, dass jeder Zusammenstoß zur Reaktion führt.

Da das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion und ihrer Gegenreaktion die Gleichgewichtskonstante ergibt, so kann aus dem momentanen Verlauf der erwähnten Reaktionen auch die Geschwindigkeit ihrer Gegenreaktionen berechnet werden.

Wenn A mit B eine Momentanreaktion eingeht (die zur Entstehung von A' und B' führt), so ist die Geschwindigkeitskonstante (k_1) dieser Reaktion gleich

$$k_1 = S_{AB},$$

wenn S_{AB} die Stosszahl von A mit B bei der Konzentrationseinheit ist. Die Geschwindigkeitskonstante (k_2) der Gegenreaktion ist

$$k_2 = S_{A'B'} \cdot K,$$

wenn K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion darstellt



Da

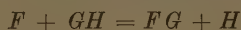
$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

ist, wenn Q die Wärmetönung der Umsetzung $A' + B' \rightarrow A + B$ bedeutet, so gilt auch

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Da Q im Sinne dieser Gleichung die „Aktivierungswärme“ der Reaktion bedeutet, so ergibt sich, dass für Elementarreaktionen, die im endothermen Sinne verlaufen, die Aktivierungswärme gleich der Wärmetönung ist.

Schon vor längerer Zeit ist an Hand des Beispiels der Reaktion $Br + H_2 = HBr + Br$ die Vermutung ausgesprochen worden¹⁾, dass Reaktionen, bei denen ein Atom F mit einem Molekül GH nach Schema



abreagiert, „Elementarreaktionen“ sind, also in exothermer Richtung momentan verlaufen und im endothermen Sinne eine Aktivierungswärme haben, die gleich der Wärmetönung ist.

Diese Vermutung wird hier weitgehend bestätigt. Es zeigt sich, dass die Umsetzungen der Dämpfe von Na und K mit Halogenen und flüchtigen Halogensalzen als Momentanreaktionen verlaufen.

Auch die erwähnte Reaktion von Na mit HCl folgt dem Typus der Elementarreaktionen. Der langsamere Verlauf dieser Reaktionen erklärt sich daraus, dass die Umsetzung



mit etwa 7 kcal endotherm ist. Eine Aktivierungswärme von 7 kcal würde bedingen, dass nur der

$$e^{-\frac{7000}{RT}} = 1/300 \text{ ste Teil}$$

der Stösse zur Umsetzung führt. Dies steht mit unseren vorläufigen Messungen über die Breite der Reaktionszone im Einklang.

Die Lumineszenz.

Das Licht, das von der hochverdünnten Alkaliflamme emittiert wird, ist kein thermisches Leuchten, denn die Erhitzung des Gasgemischs, die sich aus Umsatz und Wärmeableitung berechnen lässt, beträgt nur wenige Grade (Z. Physik). Das Licht ist also als Chemilumineszenz zu deuten, als ein Vorgang, der unmittelbar durch die chemischen Elementarprozesse angeregt wird.

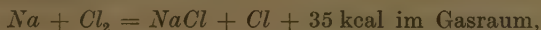
Der wichtigste Anhaltspunkt für die Deutung des Leuchtens ist die Beobachtung, dass die maximale Helligkeit sich nicht an der Stelle des maximalen Umsatzes befindet, sondern mehrere Zentimeter von ihr nach der Na -Seite gelegen ist (vgl. Fig. 4 bis 7). Dies zeigt, dass

¹⁾ HERZFELD und POLANYI (1919), gestützt auf Versuche von BODENSTEIN über die BrH -Bildungsgeschwindigkeit; vgl. auch M. BODENSTEIN, Berl. Ber. 19, 104. 1926. Auch die sehr schnellen Reaktionen von atomarem H mit verschiedenen Halogenverbindungen, die K. F. BONHOEFFER beobachtet hat, dürften zu den Elementarreaktionen gehören.

die primäre Reaktion, die beim Zusammentreffen von Na mit Cl_2 bzw. J_2 eintritt, selbst nicht leuchtet¹⁾.

Zur Auffindung des wirklichen Anregungsvorgangs ist es nötig, den Mechanismus der chemischen Umsetzung zu kennen. Dieser Mechanismus, dessen Begründung erst später (III. Mitteilung) geliefert wird, ist wie folgt anzunehmen:

Primärreaktion:

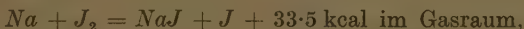


Sekundärreaktionen:

- a) $Na + Cl = NaCl + 93.4 \text{ kcal an der Wand,}$
- b) $Na_2 + Cl = NaCl + Na + \text{etwa } 75 \text{ kcal im Gasraum}^2),$
- c) $Cl + Cl = Cl_2 + 58.5 \text{ kcal an der Wand}$

bzw.

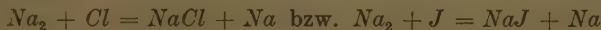
Primärreaktion:



Sekundärreaktionen:

- a) $Na + J = NaJ + 68.7 \text{ kcal an der Wand,}$
- b) $Na_2 + J = NaJ + Na + \text{etwa } 51 \text{ kcal im Gasraum}^2),$
- c) $J + J = J_2 + 35.2 \text{ kcal an der Wand.}$

Die Quantentheorie fordert, dass nur solche Elementarprozesse die D-Linie anregen können, die mindestens eine Energie von der Grösse $h\nu$ ($\nu = 5.1 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$) freimachen. In Calorien pro Mol entspricht dies einer Wärmetönung von 48.3 kcal. Daraus folgt, dass die primäre Reaktion ein Na -Atom nicht anzuregen vermag. Da ferner die an der Wand verlaufenden Sekundärreaktionen a) und c) für die Lichtanregung nicht in Frage kommen, so muss das Licht durch die Reaktion



erregt werden, indem die entstehenden $NaCl$ - bzw. NaJ -Moleküle die Reaktionsenergie mitnehmen und durch Stoss auf ein Natriumatom übertragen³⁾.

¹⁾ F. HABER und W. ZISCH, Z. Physik 9, 302. 1922. ²⁾ Die Dissoziationswärme von Na_2 ist hier zu 18 kcal angenommen (siehe Mitteilung III), — wegen der übrigen thermochemischen Daten vgl. Z. Ph. ³⁾ Die Möglichkeit, dass bereits bei der Reaktion $Na_2 + Cl = NaCl + Na$ (bzw. $Na_2 + J = NaJ + Na$) direkt angeregte Na -Atome abgespalten werden, ist ebenfalls erwogen worden, doch ist sie auf Grund spektroskopischer Beobachtungen (Z. Ph.) sowie auf Grund der auslöschenden Wirkung von beigemischtem Stickstoff (III. Mitteilung) auszuschliessen.

Gemäss diesem Anregungsmechanismus könnte also die Umsetzung eines Halogenmoleküls äussersten Falls ein Lichtquant erzeugen, und wir können daher den Fall, dass dies eintritt, als 100%ige Lichtausbeute definieren. Auf dieser Grundlage

$$\text{Lichtausbeute} = \frac{\text{Emittierte Quanten}}{\text{Umgesetzte Moleküle Halogen}}$$

sind die in Tabelle 2 gegebenen Werte der Lichtausbeute aus unseren Messungen berechnet worden.

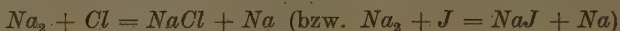
Tabelle 2. Lichtausbeute der Reaktionen.

Ver- such Nr.	Na- Temperatur ° C	Reaktion	Apparat- anordnung	HK	Umsatz · 10 ⁶ Mol/sec	Licht- ausbeute in %/ ₀₀
601	320	J_2	II	$1.6 \cdot 10^{-3}$	1.07	0.32
602	340	J_2	II	8	2.9	0.58
602	340	J_2	II	6	1.28	1.01
602	340	J_2	II	7	1.2	1.23
603	325	Cl_2	II	86	4.1	4.5
603	325	Cl_2	II	28	2.7	2.3
603	330	Cl_2	II	16	2.6	1.3
604	340	Cl_2	I	180	8.7	4.8
604	330	Cl_2	I	70	6.5	2.4
605	330	J_2	I	6	1.02	1.3
605	330	J_2	I	10.5	3.5	0.6

Man sieht, dass bei Cl_2 etwa nur jeder 1000ste bis 200ste chemische Elementarprozess zur Emission eines Lichtquants führt, bei Jod nur jeder 2000ste bis 1000ste. Soweit ein Vergleich mit früher von anderen Verfassern beobachteten Chemilumineszenzen mangels Messungen möglich ist, scheint bisher die Lichtausbeute stets noch viel geringer gewesen zu sein (vgl. Z. Ph.). Aus den folgenden Mitteilungen wird zu ersehen sein, dass die Kleinheit der Lichtausbeute in unseren Flammen hauptsächlich daran liegt, dass der überwiegende Teil der Sekundärreaktion im Sinne der Reaktionsgleichung



an der Wand verläuft. Ein Ausfall an Licht entsteht darüber hinaus auch noch dadurch, dass die im Gasraum bei den Sekundärreaktionen



entstehenden energiereichen $NaCl$ - (bzw. NaJ -) Moleküle bei geringer Dichte des Na -Dampfes oft an die Wand gelangen, ohne ein Na -Atom getroffen zu haben. Schliesslich werden wir sehen (III. Mitteilung),

dass auch die „wahre Lichtausbeute“ dieser Reaktionen nicht ganz 100% beträgt, indem nicht jedes NaCl -Molekül, das dabei entsteht, ein Na -Atom anregt, wenn es auf dieses stösst. Immerhin ist die Wahrscheinlichkeit hierfür bei NaCl fast 100%, bei NaJ etwa 50%. Die wirklich beobachtete Lichtausbeute bleibt also in unseren Versuchen weit hinter der „wahren Lichtausbeute“ zurück. Wir werden in der nächsten Mitteilung zeigen, dass bei Flammen, die mit einer etwas abgeänderten Anordnung so erzeugt werden, dass Na -Dampf in grösserer Konzentration anwesend ist, die gemessene Lichtausbeute viel höher ist und an die „wahre Lichtausbeute“ heranrückt.

Zusammenfassung.

1. Durch Zusammenführen von hochverdünnten Alkalimetall-dämpfen einerseits und Halogenen, sowie einer Reihe anderer Halogenverbindungen andererseits im hochverdünnten Zustande werden flammenartige stationäre Reaktionszonen erzeugt, die ohne wesentliche Temperaturerhöhung, also als kalte Flammen brennen.

2. Es wird die Verteilung des Alkalihalogenidniederschlags der $\text{Na} + \text{Cl}_2$ - und $\text{Na} + \text{J}_2$ -Flammen längs des Reaktionsrohrs ausgemessen und gezeigt, dass man aus diesen Kurven den Verlauf der Partialdrucke der Komponenten längs des Rohrs berechnen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen kann. Man kann auch direkt aus der Breite der Niederschlagskurve auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante schliessen.

3. Es ergibt sich, dass jeder „Stoss“ der Primärreaktion zur Umsetzung führt, wobei der Stossquerschnitt etwa 10mal grösser ist als der gastheoretische. Da dieses Ergebnis sich auf Grund vorläufiger Beobachtungen auf die ganze Reihe der in 1. erwähnten Reaktionen verallgemeinern lässt, findet sich hier eine weitgehende Bestätigung der früher geäusserten Vermutung, dass die Umsetzungen einzelner Atome mit Molekülen als „Elementarreaktionen“ bei jedem Zusammenstoss vor sich gehen, wenn der Prozess exotherm ist.

4. Die untersuchten Reaktionen sind von einer Lumineszenz der D-Linie begleitet, deren grösste Intensität nicht mit der Stelle grösster Niederschlagsmenge zusammenfällt, sondern nach der Seite verschoben ist, von welcher der Na -Dampf in die Flamme strömt. Das beweist, dass die primäre Umsetzung von Halogen mit Natrium nicht leuchtet.

5. Die Reaktion läuft in Stufen ab und zwar so, dass in der Primärreaktion die Natriumatome das Halogenidmolekül aufspalten

unter Bildung eines Salzmoleküls und eines freien Halogenatoms. Die Halogenatome reagieren dann zum überwiegenden Teil an der Wand ab, im Gasraum nur soweit, als sie auf Na_2 -Moleküle treffen. Von diesen beiden Sekundärreaktionen regt die im Gasraum verlaufende das Licht an, indem die entstehenden Salzmoleküle die freiwerdende chemische Energie mitnehmen und durch Stoss auf ein Natriumatom übertragen.

6. Auf Grund dieses Reaktionsmechanismus, der in der folgenden Mitteilung noch weiter gestützt und präzisiert werden soll, beträgt die obere Grenze der möglichen Lichtausbeute ein Lichtquant für je ein umgesetztes Halogenmolekül. Die gemessenen Werte der Lichtausbeute liegen zwischen 0.03% und 0.5% des theoretisch möglichen Höchstwertes.

Bemerkt sei hier, dass die in den folgenden Mitteilungen ausgeführten Versuche zum überwiegenden Teil mit einer anderen Anordnung (Düsenflamme) ausgeführt worden sind, doch enthalten sie ausserdem auch (III., IV. und V. Mitteilung) Wiederholungen von Versuchen nach der hier angewendeten Methode, welche der inzwischen weiter entwickelten Versuchstechnik entsprechend genauer sind und auf Grund des später auch quantitativ erfassten Reaktionsmechanismus rechnerisch behandelt werden konnten.

Über hochverdünnte Flammen. II.

Düsenflammen. Anstieg der Lichtausbeute bei wachsendem Partialdruck des Natriumdampfes.

Von

St. v. Bogdandy und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Inhaltsangabe.

Es wird eine neue Arbeitsweise zur Untersuchung der hochverdünnten Flammen von Na mit Cl_2 , Br_2 , HgCl_2 verwendet, bei der das Halogen (Halogenid) durch eine Düse in einen überschüssigen Na -Dampfstrom eingelassen wird. Die Lichtausbeute erreicht auf die Weise hohe Werte. Mit dieser Anordnung kann man den Anstieg der Lichtausbeute mit wachsendem Na -Drucke messen und kann hieraus Schlüsse auf den Mechanismus ziehen.

In der vorangehenden Mitteilung sind hochverdünnte Flammen von Natrium mit Chlor und Jod beschrieben, die so erzeugt werden, dass man die beiden Reaktionsteilnehmer in einem Rohr von den beiden Enden her zusammenströmen lässt. Es ist ein auffälliger Zug dieser Flammen, dass die maximale Helligkeit der Chemiluminescenz, die sie ausstrahlen, gegen die Stelle grössten Umsatzes nach der Seite zu verlagert ist, von der der Natriumdampf zuströmt. Hieraus ist zu schliessen, dass die primäre Umsetzung des Halogens mit dem Natriumdampf nicht leuchtet, und dass die Intensität der als Folge der chemischen Umsetzungen angeregten Chemiluminescenz vom Partialdruck des Natriumdampfes abhängt, und zwar mit wachsendem Partialdruck zunimmt.

Diese Schlussfolgerung wird sehr deutlich bestätigt durch einen Versuch, der mit einer etwas veränderten Anordnung folgendermassen ausgeführt wurde. Statt das Chlor durch den ganzen Querschnitt des einen Rohrendes einzuführen, wird es durch eine Düse eingelassen, wie es in Fig. 1 zu sehen ist. Der Natriumdampf, der auch hier durch den ganzen Querschnitt des Rohrs dem Chlor entgegenströmt, wird so kräftig eingestellt, dass es nur zum kleineren Teil von dem an der Düse eintretenden Chlor verzehrt wird, zu grösserem Teil aber weiterströmt und sich jenseits der Düse in dem ungeheizten Rohrende (von

der mit zwei Pfeilen bezeichneten Stelle ab) niederschlägt. Ein Teil der Reaktion vollzieht sich dabei im Innern der Düse; bis zur Hälfte des Niederschlags bildet sich dort aus.

Flammen, die auf diese Weise erzeugt werden („Düsenflammen“), übertreffen die nach der früheren Anordnung hergestellten Flammen vielfach an Lichtstärke, wenn man zum Vergleich auf gleiche Umsätze in der Zeiteinheit bezieht. Besonders stark zeigt sich diese Steigerung der Lichtausbeute am Beispiel von Na und Cl_2 , wo die ohne Düse erzeugte Flamme höchstens 0.5% Lichtausbeute aufwies (I. Mitteilung), die Düsenflamme dagegen bis zu 35% ergibt.

Da der Unterschied in der Zusammensetzung des Gasgemisches lediglich darin besteht, dass in der Düsenflamme ein höherer, etwa 10facher Partialdruck des Natriumdampfes herrscht, liegt hier ein Beweis dafür vor, dass die Erhöhung des Natriumpartialdrucks die Lichtausbeute der Lumineszenz in erheblichem Masse steigert.

In der Folge werden wir sehen, dass die Düsenflamme uns eine Methode an die Hand gibt, um diesen Anstieg der Lichtausbeute auch quantitativ in seiner Abhängigkeit vom Natriumdruck zu verfolgen.



Fig. 1. Prinzip der Düsenanordnung (Beispiel $\text{Na} + \text{Cl}_2$). Im Schaubild rechts zeigen die ausgezogenen Geraden die Partialdruckverteilung längs des Rohres bei brennender Flamme, wenn das Chlor ein Drittel des Natriums verzehrt. (Siehe auch Fig. 1 in Mitteilung III.)

Verteilung des Natriumdampfdruckes in der Düsenflamme.

Der Druck des Natriumdampfes war stets so gering, dass man (wie wir uns durch besondere Prüfung überzeugt haben) mit ausreichender Annäherung die KNUDSENSchen Formeln anwenden konnte. Dementsprechend ist der Druckabfall des Natriumdampfes ausserhalb der Reaktionszone als linear anzunehmen. Da an der Düse ein Teil des Natriumdampfes verzehrt wird, wird der Druckverlauf vor der Düse durch eine stärker geneigte Gerade dargestellt, als hinter der Düse. Dementsprechend, dass in unseren Versuchen etwa ein Drittel

des Natriumdampfstroms mit dem Halogen abreagierte, verhielten sich die Neigungen wie etwa 3 : 2. Unter diesen Bedingungen erhält man eine ausreichende Näherung für den Druckverlauf innerhalb der Reaktionszone, wenn man in der in Fig. 1 angegebenen Weise die beiden Druckgeraden in das Innere der Reaktionszone fortsetzt, so dass sie sich an der Düsenmündung schneiden¹⁾. Den Druckwert, der sich auf diese Weise am Schnittpunkt ergibt kann man nun wiederum mit genügender Annäherung als mittleren Druck für die Reaktionszone annehmen. Die Abweichungen des Drucks von diesem mittleren Wert betragen innerhalb der hauptsächlich leuchtenden Zone nur etwa $\pm 10\%$. (Vgl. Fig. 1, Mitteilung III.)

In diesem Umstand liegt das für den Zweck dieser Untersuchung wesentliche Merkmal der Düsenflamme: Während bei der düsenlosen Flamme der Natriumdruck innerhalb der Reaktionszone bis auf Null abfällt, was eine rationelle Mittelbildung ausschliesst, hat man in der Düsenflamme einen fast konstanten Natriumdruck und man ist hierdurch in der Lage, durch systematische Variierung des Natriumdruckes den Einfluss, den er auf die Lichtausbeute ausübt, messend zu verfolgen.

Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Natriumdruck.

Die Ergebnisse unserer Versuchsreihen mit Düsenflammen von Natrium und Chlor, Brom und Sublimat (Fig. 2 bis 4) bestätigen unmittelbar die oben begründete Vermutung, dass sich bei steigendem Natriumdampfdruck die Lichtausbeute erhöht.

Bei Chlor steigt sie von 1% auf über 35% an, wenn der Natriumdruck von $0.5 \cdot 10^{-3}$ auf $1 \cdot 10^{-2}$ mm ansteigt. Die Streuung der Werte, über deren Ursache in dem Abschnitt über die Versuchsführung noch einiges gesagt werden soll, lässt eine bündige Feststellung der Funktion, nach der der Anstieg erfolgt, aus diesen Versuchen nicht zu. Wir können jedoch, gestützt auf spätere in der folgenden Mitteilung enthaltene Versuche und Überlegungen, die im grössten Teil geradlinige, bei höheren Werten etwas umbiegende Linie, die wir in die Fig. 2 eingezeichnet haben, als die richtige Darstellung ansehen.

Aus den Versuchen mit Brom kann man schliessen, dass die Lichtausbeute der Bromflamme sich bei wachsendem Natriumdruck ähnlich verhält wie die der Chlorflamme. Nur ist der Anstieg hier bloss

¹⁾ Die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens ist nach Ausmessung der Niederschlagsverteilung auf Grund genauerer Rechnung bestätigt worden (III. Mitteilung).

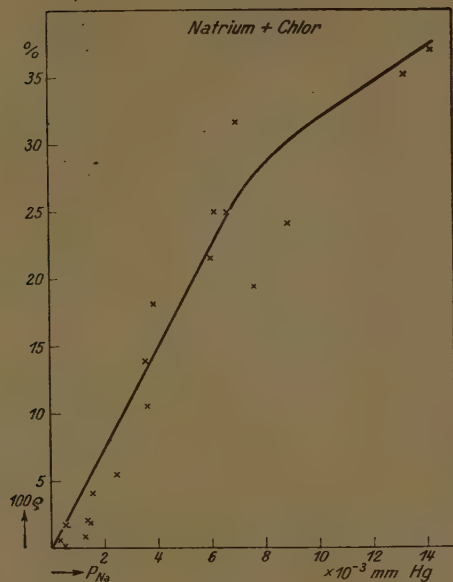


Fig. 2.

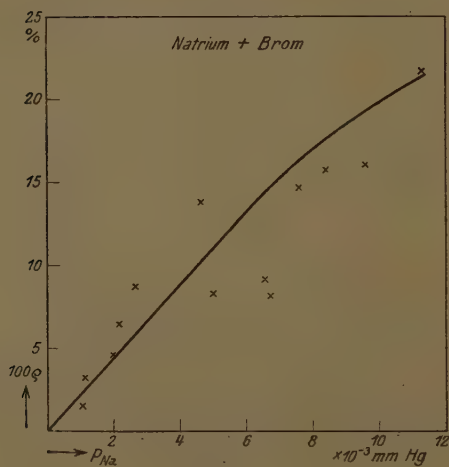


Fig. 3.

Fig. 2 und 3. Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Partialdruck des Natriumdampfes. (p_{Na} = Druck des Natriums an der Düse, 100% = Lichtausbeute in Prozent.)

etwa halb so steil. Die Stelle, wo sich die Umbiegung andeutet, liegt bei niedrigeren Werten; die Lichtausbeute wächst nicht über etwa 18%.

Sublimat verhält sich von Chlor und Brom durchaus verschieden. Die Lichtausbeute ist bei den niedrigsten Drucken grösser, als bei Cl_2 und Br_2 , auch steigt sie bei wachsenden Drucken zunächst rascher an. Doch biegt die Kurve bereits in der Gegend von 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ mm stark gegen die Druckachse um, so dass die hier erreichte Lichtausbeute von

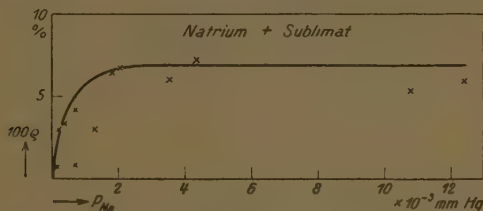


Fig. 4. Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Partialdruck des Natriumdampfes. (p_{Na} = Druck des Natriums an der Düse, 100ϕ = Lichtausbeute in Prozent.)

etwa 7% im folgenden Druckgebiet (wo für Cl_2 und Br_2 die Hauptzunahme der Lichtausbeute liegt) kaum mehr wächst. Bei höheren Drucken ist somit die Lichtausbeute der Sublimatflamme viel geringer, als die der Cl_2 - und der Br_2 -Flamme.

Ursache des Druckanstieges der Lichtausbeute.

Eine rechnerische Erörterung des Druckeffekts wird in der III. und V. Mitteilung geliefert, wo auch die Versuche in etwas abgeänderter Form wiederholt und bestätigt werden. Hier seien nur die Grundzüge der Erklärung gegeben.

Ein chemischer Elementarprozess zwischen Na einerseits und Cl_2 , Br_2 , $HgCl_2$ andererseits kann nur dann Licht anregen, wenn das erzeugte energiereiche $NaCl$ an ein Na -Atom stösst. Ist nun der Druck des Natriumdampfes so niedrig, dass ein grosser Teil dieser $NaCl$ -Moleküle durch den Na -Dampf bis an die Wand fliegt, ohne ein Na -Atom zu treffen, so fällt ein entsprechender Teil des Lichts aus. So lange aber der Na -Druck so klein ist, dass die Weglänge zwischen $NaCl$ und Na viel grösser ist, als die Rohrdimensionen, muss die Lichtausbeute proportional zum Na -Druck ansteigen, bis die mittlere Weglänge die Rohrdimensionen unterschreitet. Von hier ab ist dann eine ziemlich rasche Umbiegung und Annäherung an einen oberen Grenzwert zu erwarten.

Dieser Gedankengang gibt, wie in der V. Mitteilung ausführlich gezeigt wird, eine zutreffende Erklärung für die Lichtausbeutekurve der Sublimatflamme, dagegen erklärt sie nicht die Kurve der Cl_2 - und Br_2 -Flamme: Hier muss ein zusätzlicher Grund für den Anstieg der Lichtausbeute vorhanden sein.

Diesen Grund erblicken wir in der Zunahme des molekularen Anteils im Natriumdampf. Durch die Zunahme der Na_2 -Konzentration wird die lichterzeugende Gasreaktion

$Na_2 + Cl = NaCl + Na$ bzw. $Na_2 + Br = NaBr + Na$
gegenüber der ohne Lichtanregung verlaufenden Wandreaktion



begünstigt.

Mit dieser Auffassung lässt sich, wie in der III. Mitteilung gezeigt wird, auch die quantitative Seite der Erscheinung zwanglos erklären. Somit liefern die Lichtausbeutekurven von Cl_2 und Br_2 , wenn man sie der $HgCl_2$ -Kurve gegenüberstellt, eine neue Stütze für die Annahme, dass die Halogenatome im Gasraum nur mit dem molekularen Anteil des Natriums reagieren und auf diese Weise das Licht anregen.

Versuchsführung.

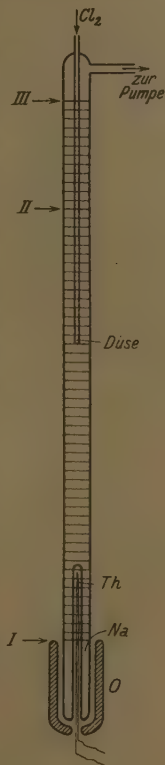
Eine genaue Darstellung der technischen Einzelheiten findet sich in der Dissertation von K. WELKE (Berlin 1928), der einen grossen Teil der Versuche gemacht hat. Eine Skizze der Anordnung gibt Fig. 5, die in der beigegebenen Unterschrift erklärt wird. Das Natrium wird in das untere, durch einen besonderen Ofen geheizte Ende des senkrecht stehenden Reaktionsrohrs eingefüllt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Auf dieselbe Temperatur wird auch das Reaktionsrohr von I bis III erwärmt. Das Natrium schlägt sich dann oben jenseits von III nieder. Durch die Düse wird Chlor (Brom) in einem mit Hilfe fettloser Stahlventile reguliertem Strom eingeführt. Bei Verwendung von Sublimat bedient man sich heizbarer Glasventile¹⁾. Das Licht, das beim Zünden der Flamme entsteht, steigt beim weiteren Brennen erst schnell, dann langsam an. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in einer (in der III. Mitteilung näher zu erörternden) Wandreaktion



¹⁾ Eine Beschreibung unserer Ventile und einiger weiterer technischer Einzelheiten findet sich bei K. PETERS, Z. angew. Chem. 41, 509. 1928.

welche anfangs an der blanken Glaswand stärker einsetzt und dann, während die Wand sich mit Niederschlag bedeckt, allmählich an Umfang abnimmt. Die Anfangsperiode, während der das Leuchten schwächer ist, wurde ausgeschaltet, indem der nach 10 bis 30 Minuten konstant einstellende Wert genommen wurde. Die durch Photometrierung (wie in der I. Mitteilung) gemessenen Werte der Lichtstärke wurden noch korrigiert, um der Abschwächung Rechnung zu tragen, die durch den NaCl -(NaBr -)Niederschlag entsteht. Hierzu wurde nach dem Versuch ein Telefonlämpchen in das Rohr zentrisch eingeführt und die hierdurch bedingte Schwächung ihres Lichts gemessen. Da diese an verschiedenen Stellen des Rohrs (wegen der Verschiedenheit der Niederschlagsdicke) ungleich ist, wurde unter Berücksichtigung der Verteilung des Lichts und des Niederschlags (siehe III. Mitteilung) ein mittlerer Faktor gebildet, mit dem die gemessene Lichtstärke multipliziert wurde. Die Unsicherheit, die hierdurch in die Absolutwerte eingeht, schätzten wir auf 10%.

Fig. 5. Versuchsanordnung. Das Reaktionsrohr hat 3 cm Weite und ist mit Heizdraht bewickelt. Während des Versuchs wird es von I bis III durch den Heizdraht auf dieselbe Temperatur geheizt wie das flüssige Natrium, das sich im unteren geschlossenen Ende befindet, durch den Ofen O . Zur Messung der Temperatur des Natriums sowie des Reaktionsrohrs wird durch das zentrisch von unten eingeschmolzene Glasröhrchen, welches am oberen Ende geschlossen ist, das Thermoelement Th eingeführt. Das Chlor, Brom oder Sublimat strömt durch die Düse D ein. Im Nachversuch wird die Heizung im Abschnitt II bis III ausgeschaltet, und die Natriummenge, die sich in diesem Abschnitt niederschlägt, zwecks Bestimmung der Natriumströmung titriert.

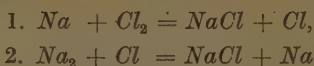


Eine weitere Hilfsmessung ist zur Berechnung des Natriumdrucks an der Düse ausgeführt worden. Dieser kann auf Grund der Fig. 1 ermittelt werden, wenn der Druck des Na -Dampfs am unteren Ende des Rohrs, also über der Natriumoberfläche bekannt ist. Obwohl wir diesen Druck aus der gemessenen Temperatur des Natriumofens berechnen konnten, erschien uns eine Kontrolle erwünscht. Hierzu

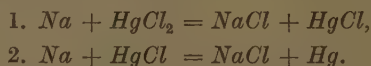
wurde nach Abstellen der Flamme bei sonst gleichgehaltenen Bedingungen der Abschnitt II bis III des Rohrs abgekühlt und während einer Dauer von 10 Minuten der Natriumstrom an dieser Stelle ausgefroren. Die Menge des abgeschiedenen Natriums wurde durch Titration bestimmt und aus ihr mit Hilfe der KNUDSENSchen Formel der Dampfdruck des Natriums zurückberechnet. Die Übereinstimmung war bis zu Drucken bis zu 10^{-2} mm gut, so dass wir damit die Berechtigung zur Anwendung der KNUDSENSchen Gleichung bestätigen konnten.

Die starke Streuung der Messwerte ist wohl in erster Linie dadurch bedingt, dass die nicht unerheblichen Ungenauigkeiten der Hilfsmessungen gemeinsam in das Ergebnis eingehen. Wahrscheinlich wirkt daneben auch noch die erwähnte Wandreaktion als Störungsquelle, da sie durch Unterschiede in der Bräunung und Rauigkeit des Glases und dergleichen in schwer kontrollierbarer Weise beeinflusst wird.

Die Berechnung der Lichtausbeute erfolgte wie in der I. Mitteilung auf Grund der Annahme, dass zur Emission eines Lichtquants bei der Cl_2 - (bzw. Br_2 -) Reaktion eine primäre und eine sekundäre Umsetzung nach dem Schema



nötig ist, und bei der $HgCl_2$ -Reaktion ebenfalls zwei aufeinanderfolgende Umsetzungen



Das ergibt 100% Lichtausbeute bei 1 HK der D-Linie für $2.4 \cdot 10^{-7}$ Mol umgesetzten $NaCl$ in der Sekunde.

Zusammenfassung.

1. Die Lichtausbeute der hochverdünnten Flammen lässt sich um das Vielfache steigern, indem man das Halogen (bzw. flüchtige Halogensalz) durch eine Düse in einen Strom überschüssigen Natriumdampfes einführt. Beispielsweise erhält man für die Düsenflamme von Natrium und Chlor 35% Lichtausbeute gegen höchstens 0.5% ohne Düse. Die erhöhte Lichtausbeute in Düsenflammen ist dadurch bedingt, dass der Partialdruck des Natriumdampfes in diesen viel höher ist als in Flammen ohne Düse.

2. In dem Rohr herrscht ein annähernd gleichmässiger Partialdruck des Natriumdampfes, als dessen mittlerer Wert der Partialdruck an der Düsenmündung (der sich berechnen lässt) genommen werden kann. Durch Variierung des mittleren Partialdrucks des Natriums wurde die Abhängigkeit der Lichtausbeute von diesem Partialdruck im Bereich von $0.5 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mm untersucht. Die Lichtausbeute steigt bei allen untersuchten Flammen (Cl_2 , Br_2 , $HgCl_2$) mit steigendem Partialdruck des Natriumdampfes stets an, am stärksten bei Chlor von 0.5% auf etwa 30%, bei Brom von 2% auf etwa 18%, bei $HgCl$ von 1% auf etwa 7%.

3. Für die Erklärung dieser Erscheinung ist es entscheidend, dass die Kurvenformen für Chlor und Brom eine ganz andere, und zwar viel steilere ist als für Sublimat. Dies führt zur Annahme, dass die Lichtausbeute der erstgenannten Flammen bei Erhöhung des Natriumdrucks dadurch eine besondere Steigerung erfährt, dass der molekulare Anteil des Natriumdampfes anwächst. Diese Erklärung wird in den folgenden Mitteilungen durch weiteres Versuchsmaterial und rechnerische Durcharbeitung bestätigt.

Über hochverdünnte Flammen. III.

Die Natrium-Chlorflamme. Beweis und Ausbau des Reaktions- und Leuchtmechanismus. Die beiden Reaktionstypen. Überblick über die ganze Untersuchung.

Von

M. Polanyi und G. Schay.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

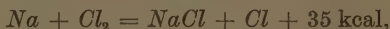
Inhaltsangabe.

Wie *Na*-Atome mit *Cl*-Molekülen, so reagieren auch *Cl*-Atome mit *Na₂*-Molekülen bei jedem Stoss — dagegen reagieren *Cl*-Atome mit *Na*-Atomen mindestens 10000 mal langsamer. Aus der Schwächung der Lumineszenz durch Überhitzung ergibt sich die Diss. Wärme von *Na₂* zu 18 ± 2 kcal. Auf Grund dieser Zahlen lassen sich alle gemessenen Niederschlags- und Lichtverteilungen, usw. berechnen.

Der Mechanismus der Reaktionen und der Lumineszenz in hochverdünnten Flammen der Alkalidämpfe mit Halogenen und Halogeniden ist in den vorangehenden Mitteilungen in folgender Weise angenommen worden:

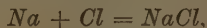
Typus I. Alkalimetalldämpfe und Halogene, z. B. $Na + Cl_2$.

1. Primäre Umsetzung ist eine Gasreaktion:



welche als „Elementarreaktion“ bei jedem Zusammenstoss vor sich geht. Da die Wärmetönung kleiner als die Anregungsenergie der *D*-Linien (48.5 kcal) ist, verläuft diese Reaktion lichtlos.

2. Sekundärreaktion ist die Umsetzung der primär gebildeten *Cl*-Atome mit dem *Na*-Dampf. Diese geht auf zwei Wegen vor sich, und zwar: a) in überwiegender Weise an der Wand:



ohne Licht anzuregen; b) im Gasraum nach dem Schema:



3. Das Licht wird von der Sekundärreaktion b) angeregt, und zwar so, dass das entstehende energiereiche *NaCl*-Molekül auf ein an der Reaktion unbeteiligtes *Na*-Atom stösst.

Typus II. Alkalimetalldämpfe mit flüchtigen Halogensalzen, z. B. $Na + HgCl_2$.

1. Primärreaktion:



2. Sekundärreaktion:



Beide verlaufen hauptsächlich als Elementarreaktionen im Gasraum, also bei jedem Zusammenstoß.

3. Das Licht wird durch die bei der Sekundärreaktion entstehenden energiereichen $NaCl$ -Moleküle angeregt, indem diese gegen ein Na -Atom stoßen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Typus I, und zwar mit dem Beispiel $Na + Cl_2$. Gelegentlich werden auch Beobachtungen über Typus II zum Vergleich herangezogen. In der Hauptsache werden neue Versuche beschrieben, welche das bisher noch lückenhafte Beweismaterial für den vorgeschlagenen Mechanismus ergänzen und das Bild, das wir uns von der Reaktion gemacht haben, auch noch quantitativ verschärfen.

I. Licht und Niederschlag der Düsenflamme.

Eine Düsenflamme (II. Mitteilung) erhält man nach Anordnung der Fig. 1, indem man das Halogen usw. durch ein engeres Rohr in einen überschüssigen Na -Dampfstrom einführt. Wir haben die Verteilung des Niederschlages und des Lichtes solcher Flammen ausgemessen und ein Versuchsergebnis als Beispiel in Fig. 1 eingetragen. Man sieht, dass der Niederschlag sich in einer schmalen Zone beiderseits der Düsenmündung bildet, die Verteilung der Lichtemission dagegen von einer etwa fünfmal breiteren Glockenkurve dargestellt wird, die nach unten zu (entgegen der Richtung der Na -Strömung) etwas flacher abfällt, als nach der anderen Seite, aber nach beiden Richtungen deutlich breiter ist als die Niederschlagskurve. Das Beispiel, das wir hier geben, bezieht sich auf $Na + Cl_2$, doch findet sich diese Erscheinung, wie später gezeigt werden soll, auch bei den anderen Reaktionen vom Typus I. Dagegen ist bei Reaktionen vom Typus II die Lichtkurve nicht breiter als die Niederschlagskurve (V. Mitteilung). Bei

¹⁾ Wärmetönung berechnet unter Zugrundelegung der optischen Messungen von A. TEREIN, Z. Physik 44, 713. 1927 und der Bildungswärme von $HgCl_2$ aus den freien Atomen, die sich (unter Berücksichtigung der Verdampfungswärmen von Hg und $HgCl_2$) zu 106 kcal ergibt. Vgl. V. Mitteilung.

Reaktionen vom Typus I entstehen also an der Düse weniger Lichtquanten pro Umsetzung, als in etwas grösserem Abstand von der Düse; dagegen fehlt diese Erscheinung bei den Reaktionen vom Typus II.

Hiermit ist erwiesen, dass an der Stelle, wo das Cl_2 in den Na -Strom eintritt, zunächst eine Reaktion vor sich geht, welche weniger oder

kein Licht anregt, auf diese folgt dann eine zweite Reaktion, welche häufiger oder ausschliesslich zur Lichtanregung führt.

Zur Aufklärung dieser Tatsache wird man die Bedingungen untersuchen, unter denen die Umsetzung bzw. die Lichtemission in verschiedenen Teilen der Reaktionszone erfolgt. Die Verteilung des Na -Druckes ersieht man aus dem Schaubild, das links in Fig. 1 eingezeichnet ist. [Sie ist gezeichnet auf Grund der Annahme, dass die ganze Umsetzung in dem Querschnitt an der Düsenmündung erfolgt. Wir haben uns davon überzeugt, dass die genauere Ausrechnung mit Hilfe der

$$\text{Formel } p_{Na} = \frac{1}{K_1} \int \int u dx^1)$$

(K_1 = Rohr widerstand für die Na -Strömung, u = Umsatz in einem Querschnitt, x = Rohrlänge) keine merkliche Abweichung von dem auf dem ein-

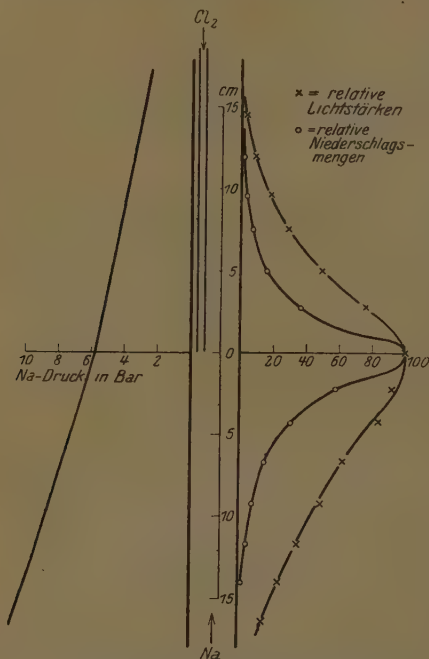


Fig. 1. Verteilung von Licht und Niederschlag der Düsenflamme von $Na + Cl_2$ (rechts). In der Mitte schematisches Bild des Reaktionsrohres mit der etwas seitlich gestellten Düse (siehe Abschnitt VI). Links der Druckverlauf des Na -Dampfes in dem Reaktionsrohr.

facheren Wege gewonnenen Ergebnis bringt.] Man sieht, dass die Zunahme der Lichtausbeute nach beiden Seiten von der Düsenmündung ihre Erklärung nicht in dem Abfall des Na -Druckes finden kann, da dieser nach der einen Seite zu-, nach der anderen abnimmt. Nur die

¹⁾ I. Mitteilung.

erwähnte geringe Asymmetrie der Lichtkurve kann auf diesen Abfall zurückzuführen sein.

Dagegen könnte der Umstand, dass die Konzentration des einströmenden Chlors nach beiden Seiten von der Düse abfällt, für die Erscheinung massgebend sein, indem man annimmt, dass sie auf einer auslöschenden Wirkung der Cl_2 -Moleküle beruht, welche zur Folge hat, dass unmittelbar an der Düse die naszenten $NaCl$ -Moleküle meistens gegen Cl_2 stossen, anstatt Na -Atome anzuregen. Es gibt eine grössere Zahl von Gründen, welche diese Auffassung widerlegen, doch genügt es hier, auf eine Überschlagsrechnung hinzuweisen bezüglich der Grösse des auslöschenden Wirkungsquerschnitts, dem man in diesem Sinne für die Cl_2 -Moleküle anzunehmen hätte. In einem um 2 cm von der Düsenmündung entfernten Querschnitt (wo man bereits mit gleichmässiger Verteilung der Cl_2 -Moleküle rechnen kann) ergibt sich in dem in Fig. 1 gezeigten Beispiel durch zweifache Integration der Niederschlagskurve die obere Grenze für den Partialdruck der Cl_2 -Moleküle zu etwa dem 400sten Teil des Na -Druckes. An derselben Stelle müsste nach der zur Erörterung stehenden Auffassung das Licht zu etwa 97% durch die Cl_2 -Moleküle ausgelöscht werden. Es müsste also das Cl_2 einen etwa 10^4 mal grösseren Wirkungsquerschnitt haben als das Na . Da aus anderen Versuchen zu schliessen ist, dass der Wirkungsquerschnitt des Natriums etwa zweimal grösser als der normale ist, müsste man für Cl_2 einen $2 \cdot 10^4$ fachen Wert annehmen. Eine solche Möglichkeit erscheint undiskutabel.

Da es demnach nicht an der Verschiedenheit der Bedingungen in den verschiedenen Rohrabchnitten liegt, dass die Lichtausbeute verschieden ausfällt, so muss es zumindest zwei verschiedene $NaCl$ -erzeugende Reaktionsarten geben: eine erste, schnellere, wenig oder kein Licht erzeugende, und eine zweite, langsamere, lichterzeugende. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit dem Reaktionsmechanismus Typus I. Den dort gegebenen speziellen Inhalt gewinnt sie auf Grund weiterer Beobachtungen, zu denen wir jetzt übergehen.

II. Überhitzung der Reaktionszone.

Bei den bisher erörterten Versuchen ist die Reaktionszone stets nur so hoch erhitzt worden, dass eine Kondensation von Na -Dampf vermieden blieb, also etwa auf die Temperatur des Na -Behälters. Da die Versuche bei etwa $300^\circ C$ gemacht wurden, konnten wir ohne Störung durch die Glut der Heizdrähte eine Überhitzung der Reaktions-

zone um etwa 100° vornehmen. Dabei zeigte sich, dass das Leuchten der Reaktionen vom Typus I in erheblichem Masse geschwächt wird, wogegen die Reaktionen vom Typus II unbeeinflusst bleiben. In keinem Falle hat die Überhitzung einen merklichen Einfluss auf die Niederschlagsverteilung.

Diese Erscheinung kann nicht darauf beruhen, dass etwa Molekülpaaire mit kleiner Relativgeschwindigkeit bevorzugt sind, und dass der Anteil an solchen Paaren bei wachsender Temperatur abnimmt, denn eine solche Abnahme erfolgt nach der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, was die Grössenordnung des gefundenen Effekts nicht entfernt deckt.

Die Ursache muss daher darin gelegen sein, dass der Umfang der Gasreaktion, welche die Lichtanregung bedingt, mit der Temperatur abnimmt. Dabei gibt es nun wieder zwei Möglichkeiten: a) die lichtanregende Gasreaktion nimmt ab, weil die Überhitzung eine Wandreaktion, die ihr parallel läuft, beschleunigt; b) ihr Umfang nimmt ab, weil ihre Geschwindigkeit herabgedrückt wird und dadurch eine parallele Wandreaktion begünstigt wird.

Die Erklärung a) würde besagen, dass die Bestandteile, welche das Licht anregen, bei der Überhitzung durch die in ihrer Geschwindigkeit erhöhte Wandreaktion so schnell abgefangen werden, dass ihre Gelegenheiten zur Reaktion mit *Na*-Dampf im Gasraum stark vermindert werden. Das geht darauf hinaus, dass das Licht nach Massgabe der verringerten Laufstrecke dieser Bestandteile abnimmt; man hätte also bei Abnahme des Lichtes auf etwa den fünften Teil eine entsprechend schmalere Lichtzone zu beobachten. Die Messung ergibt aber keine Abnahme der Breite. Ein Versuch, der zu einer scharfen Widerlegung der Erklärung a) führt, ist auch der folgende: es wird eine partielle Überhitzung der Reaktionszone vorgenommen, derart, dass nur der mittlere Teil überhitzt wird. Das Leuchten geht dann in diesem Teil der Temperaturerhöhung entsprechend zurück, während die beiden nicht überhitzten Enden der Flamme unverändert bleiben (Fig. 2). Man erkennt, dass die lichterzeugenden Bestandteile in unveränderter Menge durch die überhitzte Zone in die peripheren Teile der Flamme gelangen.

Es bleibt also nur die Erklärung b) übrig, wonach die Geschwindigkeit der Leuchtreaktion durch die Überhitzung erniedrigt wird. Eine solche Verlangsamung kann nur darauf beruhen, dass der eine Reaktionspartner molekular ist und durch die Überhitzung dissoziiert

wird. Es kann sich dabei im vorliegenden Falle nur um die Dissoziation des molekularen Anteils im Na -Dampf handeln, so dass wir hiermit die Schlussfolgerung erreichen, dass die lichterzeugende Reaktion in einer Umsetzung der Na_2 -Moleküle besteht.

Das Chlor reagiert also auf zweierlei Arten mit dem Na -Dampf: einerseits mit atomarem Na — dieses muss die schnellere Reaktion sein, die unmittelbar an der Düse vor sich geht —, andererseits mit molekularem Na_2 in einer Reaktion, die das Licht erzeugt und infolge der geringeren Na_2 -Konzentration langsamer verläuft. Es kann nicht

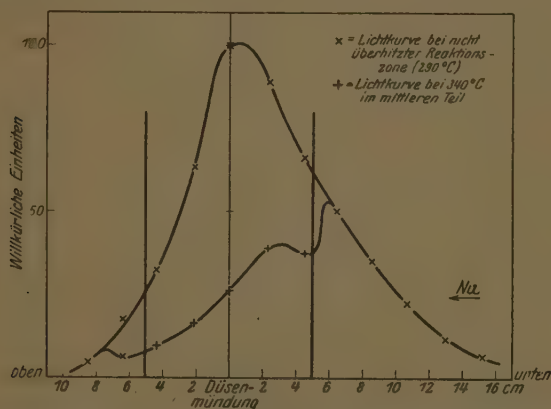
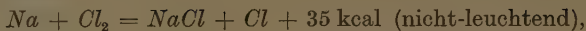


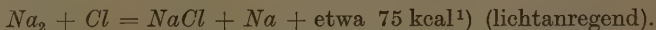
Fig. 2. Schwächung des Lichtes durch Überhitzung. Überhitzt wurde eine Zone von je 5 cm über und unter der Düse. Die ungleichmäßige Wirkung der Überhitzung rührt von der Heizwirkung der aussen längs des Rohres hochsteigenden Luftströmung her.

dieselbe Form des Chlors sein, die in beide Reaktionen eingeht, sonst müsste das Verhältnis beider Umsätze (die Lichtausbeute) in den verschiedenen Teilen der Flamme lediglich eine Funktion des Na -Druckes sein, also annähernd konstant bleiben, was durch den verschiedenartigen Verlauf der Licht- und Niederschlagskurven (vgl. Abschnitt I) entschieden widerlegt wird. Wenn wir also nicht angeregte Zustände der Halogene mit sehr grossen Lebensdauern ad hoc annehmen wollen, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, dass die nicht-leuchtende Primärreaktion zwischen Na -Atomen und Cl_2 -Molekülen vor sich geht, die leuchtende Sekundärreaktion dagegen zwischen Cl -Atomen und Na_2 -Molekülen im Sinne:

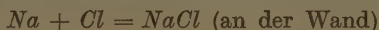
Primär:



sekundär:



Wie bereits erwähnt, beweist der auslöschende Effekt der Überhitzung nicht nur, dass die lichtanregende Umsetzung über Na_2 -Moleküle führt, sondern zugleich auch, dass eine sekundäre Wandreaktion in erheblichem Umfange vorhanden sein muss, die mit der leuchtenden Gasreaktion in Konkurrenz steht. Diese Feststellung gewinnt nunmehr die Form, dass die Cl -Atome nicht nur gemäss der oben angeschriebenen lichtanregenden Sekundärreaktion durch Umsetzung mit den Na_2 -Molekülen, sondern auch nach der Gleichung:



verzehrt werden²⁾).

III. Auslöschung des Lichts durch Stickstoffzusatz.

Wir wollen hier das Ergebnis einer neuen Prüfung von Punkt 3 unseres Reaktionsschemas mitteilen. Es handelt sich dabei um die Behauptung, dass bei der lichtanregenden Umsetzung der Na_2 -Moleküle mit Halogenatomen nicht das abgespaltene Na -Atom angeregt wird, sondern ein anderes Na -Atom, das an der Reaktion unbeteiligt ist. Diese Schlussfolgerung, die in der I. Mitteilung auf Grund spektroskopischer Daten erhalten wurde, führt zur Forderung, dass die Zufügung eines trägen Fremdgases die Lichtausbeute vermindert, weil die naszenten $NaCl$ -Moleküle durch Zusammenstösse mit dem Fremdgas energetisch entwertet werden und dadurch für die Anregung von Na -Atomen verloren gehen. Die Versuche, die wir in dieser Richtung unternommen haben, führten zu einer Bestätigung dieser Forderung und ausserdem zu einigen neuen Feststellungen, die es lohnend erscheinen lassen, sie hier etwas ausführlicher mitzuteilen.

Aus technischen Gründen mussten wir eine Anordnung verwenden, wie sie in Fig. 3 gezeigt wird. Das Natrium tritt hier durch die Düse in einen Überschuss von Chlor, es liegt also eine Umkehrung

¹⁾ Die Dissoziationswärme von Na_2 zu 18 kcal angenommen (siehe weiter unten Abschnitt IV. 3). ²⁾ Es bleibe dahingestellt, wie weit etwa die Wandreaktion der Cl -Atome auch in einer Molekülbildung $Cl + Cl = Cl_2$ besteht. Dass sie nicht die ausschlaggebende ist, schliessen wir aus dem ganzen Zusammenhang der nachfolgenden Erörterungen.

der früher verwendeten Düsenflamme vor¹⁾. Die Helligkeit wurde mit direkter Photometrierung (vgl. Abschnitt VI) zuerst ohne Fremdgas, dann bei verschiedenen Stickstoffdrücken gemessen. Der Stickstoff zirkulierte in der Apparatur in der Weise, wie es die Figur angibt. Wir haben uns davon überzeugt, dass der Stickstoffzusatz bei den Zirkulationsbedingungen, wie sie bei uns vorlagen, keine Änderung in der λa -Menge verursachte, die durch die Düse geht (Fehlergrenze 10%).



Fig. 3. Anordnung zur Beobachtung der Wirkung von N_2 -Zusatz auf die Chemilumineszenz.

Bei der Darstellung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass auch bei Abwesenheit von Stickstoff eine auslöschende Wirkung durch das in Überschuss vorhandene Chlor vorliegt, dessen Druck aus den Versuchsbedingungen auf $2.5 \cdot 10^{-3}$ mm geschätzt werden kann. Wir zählen diesen Chlordruck jeweils zum Stickstoffdruck hinzu (Fig. 4).

Die Versuche erweisen, dass die Beimengung von Stickstoff den erwarteten Effekt herbeiführt, indem sie auslöschend wirkt. Es handelt sich dabei nicht um die Auslöschung der angeregten Na -Atome durch Stöße zweiter Art, da der Druck, bei dem Stickstoff die Na -Fluoreszenz auf die Hälfte auslöscht, erst bei 20 mm erreicht wird. Man könnte allerdings daran denken, dass die wiederholte Reabsorption der D -Linie bei den hier vorhandenen Na -Dampfdichten zu einer so grossen scheinbaren Erhöhung der Lebensdauer angeregter Na -Atome führt, dass bereits die verwendeten kleinen Stickstoffdrucke auf diese auslöschend wirken. Eine angenäherte Berechnung der Reabsorptions- bzw. Reemissionszahl für die gegebenen Verhältnisse, die sich auf die nach W. VOIGT berechneten Absorptionskurven des Na -Dampfes²⁾ gründet, ergab jedoch nur etwa 50malige durchschnittliche Reemission. Hierdurch kann wohl eine auslöschende Wirkung von 10% bei

1) Eine solche Flamme hat im Gegensatz zu den gewöhnlichen Düsenflammen eine viel geringere Lichtausbeute (Grössenordnung 0.1%), da die Umsetzung sich nicht in einem Überschuss von Na -Dampf vollzieht. 2) Siehe HASCHKE, POLANYI und VOIGT, Z. Physik 41, 583. 1927.

den höchsten verwendeten Stickstoffdrucken bedingt sein, doch bleibt der weit überwiegende Teil des beobachteten Effekts unerklärt und muss auf eine Behinderung der Stöße zwischen naszenten NaCl -Molekülen und Na -Atomen zurückgeführt werden.

Zur Kontrolle unserer Ergebnisse an der Chlorflamme haben wir noch Versuche über die Auslöschung von Jod- und Sublimatflammen ausgeführt (Fig. 5 und 6) und dabei ein ganz ähnliches Verhalten gefunden.

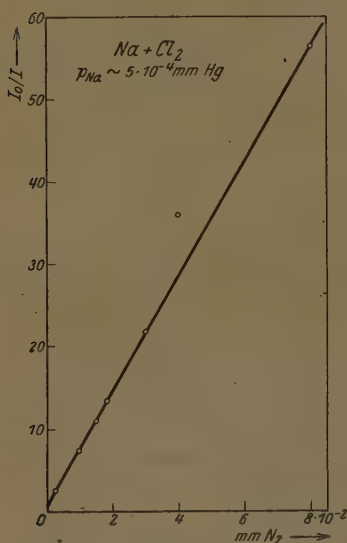


Fig. 4.

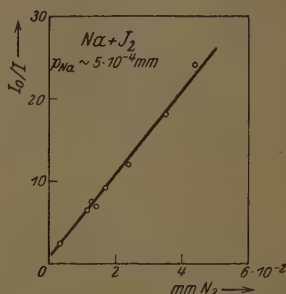


Fig. 5.

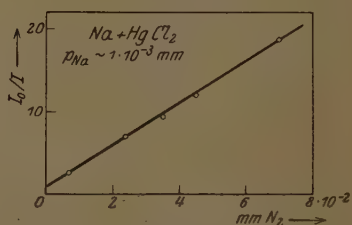


Fig. 6.

Fig. 4, 5 und 6. Auslöschung des Lumineszenzlichtes durch N_2 . J_0 = Ausgangshelligkeit; J = abgeschwächte Helligkeit.

Für die quantitative Darstellung der Versuche ist folgende, in Anlehnung an die von STERN und VOLMER stammende Berechnung der Fluoreszenzauslöschung¹⁾ verständliche Formel anzunehmen:

$$\frac{I_0}{I} = \left(1 + \frac{p}{\alpha_1}\right) \cdot \left(1 + \frac{p}{\alpha_2}\right), \quad (1)$$

wo I_0 die Lichtstärke bei der Auslöschung Null, I bei dem auslöschenden Druck p ist und α_1 und α_2 Konstanten sind, die für die Aus-

¹⁾ Physikal. Ztschr. 20, 183. 1919.

löschung der naszenten $NaCl$ -Moleküle bzw. der angeregten Na -Atome durch Stickstoff massgebend sind und den Halbwertsdruck der betreffenden Auslöschung angeben. Dabei ist:

$$\alpha_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot p_1, \quad (2)$$

wo σ_1 bzw. σ_2 den Wirkungsquerschnitt der naszenten $NaCl$ -Moleküle in bezug auf Na bzw. N_2 , p_1 den Na -Dampfdruck bedeutet.

Die geradlinige Form der beobachteten Kurven zeigt also, dass wir in Gleichung (1) $\alpha_2 \gg p$ anzunehmen haben, und liefert somit eine Bestätigung dafür, dass die Auslöschung der angeregten Na -Atome neben der der naszenten $NaCl$ -Moleküle zu vernachlässigen ist. Jedoch ist infolge der Streuung der Messpunkte eine schwache quadratische Krümmung nicht auszuschliessen, so dass man bei der rechnerischen Verwertung der Ergebnisse sich etwa auf folgendes beschränken muss:

Indem man in Gleichung (1) den zweiten Faktor auf der rechten Seite vernachlässigt, gewinnt man für zwei Wertepaare J_a , p_a und J_b , p_b die Beziehung:

$$\frac{J_b}{J_a} = \frac{\alpha_1 + p_a}{\alpha_1 + p_b}.$$

Das ergibt für unsere Versuche:

$$\begin{aligned} \text{mit Chlor:} & \quad \alpha_1 = 2.0 \cdot 10^{-3} \\ \text{,, Jod:} & \quad \alpha_1 = 2.5 \cdot 10^{-3} \\ \text{,, Sublimat:} & \quad \alpha_1 = 4.5 \cdot 10^{-3}, \end{aligned}$$

was nach Gleichung (2) auf Grund der in den Figuren angegebenen Na -Drucke in allen drei Fällen:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 4 \text{ bis } 5$$

liefert¹⁾. Hiernach wäre der Wirkungsquerschnitt von N_2 für die Übernahme der Energie naszenter $NaCl$ -(bzw. NaJ -)Moleküle etwa vier- bis fünfmal kleiner als jener von Na .

¹⁾ In Mitteilung V ergibt sich, dass der Wirkungsquerschnitt naszenter $NaCl$ -Moleküle bei Zusammenstößen mit Na -Atomen das doppelte des normalen gas-theoretischen Wertes beträgt. Man könnte demzufolge aus den Werten, die sich hier für $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ ergeben, den Schluss ziehen, dass naszente $NaCl$ -Moleküle, öfter als einmal (und zwar etwa zweimal) mit N_2 zusammenstossen müssen, um energetisch entwertet zu werden. Doch scheinen uns die Messungen nicht so sicher zu sein, dass man diesen Schluss mit Bestimmtheit zu ziehen berechtigt wäre.

IV. Weitere Beobachtungen und Argumente.

In diesem Abschnitt werden eine Reihe von Forderungen, die sich aus unseren Anschauungen ergeben, geprüft, ferner auch Beobachtungen verwertet, die auf diese Bezug haben und schliesslich, fussend auf unserer Betrachtungsweise, noch einige Punkte des Mechanismus quantitativ verschärft.

1. Einführung von Na -Dampf in Cl_2 -Überschuss.

Mit Hilfe einer Anordnung, wie sie in Fig. 3 auf S. 37 gezeigt wird, lässt sich direkt nachweisen, dass Na -Dampf nach wenigen Stössen mit Cl_2 -Molekülen im Gasraum abreagiert. Bei einem Druck von etwa 10^{-2} mm Chlor erscheint vor der Düse in den Gasraum hineinragend eine Na -Flamme. Wenn der Na -Dampf mit Chlor nur an der Wand reagieren könnte, müsste er durch das Chlor teilweise an die äusseren Rohrwände gelangen und auch an diesen ein Leuchten hervorrufen, was nicht der Fall ist.

2. Induzierte Chlorwasserstoffbildung.

Die Tatsache, dass bei Anwesenheit von Wasserstoff die Umsetzung von Na -Dampf in Chlor zu Chlorwasserstoffbildung führt¹⁾,

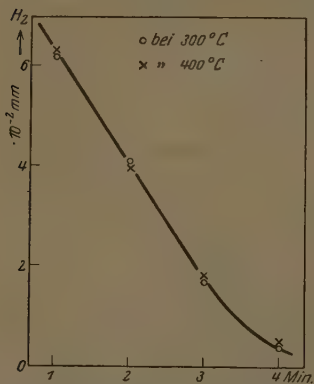


Fig. 7. Verzehrgeschwindigkeit von H_2 . Ordinate = Restdruck von H_2 nach den als Abszissen angegebenen Zeiten.

liefert den direkten Beweis dafür, dass in der Flamme Cl -Atome entstehen. Wenn man denselben Versuch mit Na und $HgCl_2$ macht, entsteht kein Chlorwasserstoff (bei den diesbezüglichen Versuchen wäre noch 1% der dem Umsatz äquivalenten HCl -Menge nachweisbar gewesen). Das bestätigt den für Typus II angenommenen Mechanismus.

Unsere Erklärung der Abschwächung des Lichtes durch Überhitzung bei Reaktionen vom Typus I nimmt an, dass es sich dabei nicht um eine erhöhte Geschwindigkeit der Reaktion von Cl -Atomen mit Na -Dampf handelt, sondern lediglich um Zurückdrängung der leuchtenden Gasreaktion durch thermische Dissoziation der Na_2 -Moleküle. Es steht hiermit im Einklang, dass die Verzehrgeschwindigkeit von beigemischtem Wasser-

¹⁾ St. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. 33, 554. 1927.

stoff bei Überhitzung der Reaktionszone keinen Abfall zeigt. Einer von drei diesbezüglichen Versuchen mit gleichem Resultat ist in Fig. 7 zu sehen.

3. Abschwächung der Luminescenz durch Überhitzung und Dissoziationswärme der Na_2 -Moleküle.

Wenn man die in Abschnitt II beschriebene Abschwächung des Lichtes durch Überhitzung der Reaktionszone vornimmt, stellt sich dabei eine Verlängerung der Leuchtzone nicht ein. Man sieht dies z. B. aus dem in Fig. 2 gezeigten Versuch. Daraus folgt, dass, wenn unsere Deutung der Lichtabschwächung zutrifft, man zugleich anzunehmen hat, dass die Wandreaktion der Cl -Atome gegenüber deren Umsetzung im Gasraum von vornherein stark überwiegt. Durch die Überhitzung wird nämlich, wie man an der Abnahme des Lichtes erkennt, der grösste Teil der Gasreaktion ausgeschaltet und es müssen die Cl -Atome, die sich an dieser beteiligt haben, nunmehr an der Wand abreagieren. Nur wenn die hierdurch bedingte Zunahme der Wandreaktion verhältnismässig unbedeutend ist, kann eine merkliche Verlängerung der Leuchtzone ausbleiben.

Man kann also so rechnen, dass das von der Flamme emittierte Licht bei festgehaltenen Werten von Na -Druck und Umsatz einfach proportional dem jeweiligen molekularen Anteil des Na -Dampfes ist. Eine Messung der Lichtstärke bei verschiedenen Graden der Überhitzung muss also die Dissoziationskurve des Na -Dampfes ergeben. Da es unzweckmässig erschien, die gleiche Flamme mit und ohne Überhitzung zu untersuchen, ist eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Überhitzungsgraden, unter sonst möglichst ähnlichen Verhältnissen, gemacht worden. Die Verschiedenheiten der Umsätze wurden ausgeglichen, indem statt der Lichtstärke die Lichtausbeute (q = Lichtmenge pro Umsatzeinheit) verwendet wird. Verschiedenheiten der Na -Drucke (p_1) werden korrigiert auf Grund der empirisch gefundenen und auch theoretisch verständlichen Beziehung: $\frac{q}{p_1^2} = f(T)$ (siehe Abschnitt V).

Für die mit Hilfe dieser Beziehung auf ein konstantes p_1 reduzierten Werte von q gilt nun:

$$\frac{d \log q}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}, \quad (3)$$

und $\log q$ muss mit $\frac{1}{T}$ linear zusammenhängen. Die Bestätigung hier-

für liefert Fig. 8, aus der sich für die Dissoziationswärme von Na_2 ein Wert:

$$Q = 18 \pm 2 \text{ kcal}$$

ergibt.

Diese Dissoziationswärme reiht sich in zwangloser Weise an diejenige von K_2 (15 kcal) an¹). Das Verhältnis $\frac{Q_{Na_2}}{Q_{K_2}}$ ist etwa gleich dem Verhältnis der Verdampfungswärmen: $\frac{26.0}{20.1}$.

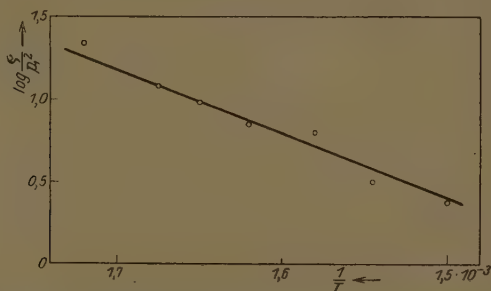


Fig. 8. Schwächung des Lumineszenzlichtes durch Überhitzung der Reaktionszone.
 ϱ = Lichtausbeute, p_1 = Natriumdruck in der Reaktionszone.

Eine Bestätigung dieser Schlussfolgerungen wird dadurch geliefert, dass auch zwei andere Reaktionen vom Typus I, $Na + Br_2$ und $Na + J_2$, denselben Wert der Dissoziationswärme ergeben, worüber später berichtet wird²).

¹) Siehe CARELLI und PRINGSHEIM, Z. Physik **44**, 643. 1927. Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist von F. W. LOOMIS (Phys. Rev. **31**, 323. 1928) die Dissoziationswärme von Na_2 optisch zu 23 ± 2.3 kcal bestimmt worden. Es wäre hiernach anzunehmen, dass der richtige Wert für die Dissoziationswärme bei 20 kcal gelegen ist, was noch innerhalb der Fehlergrenzen sowohl unserer Bestimmung, wie als auch derjenigen von LOOMIS zulässig ist. Ein höherer Wert, als 20 kcal ist nicht möglich, da sonst die Reaktion $Na_2 + J = NaJ + Na$ weniger als 48.3 kcal produzieren würde und somit die D-Linie nicht anregen könnte, — jedenfalls nicht mit der gefundenen sehr hohen Wahrscheinlichkeit von 0.3—0.5 (siehe Mitteilung IV „wahre Lichtausbeute“).

²) Eine Bestätigung für das hier gekennzeichnete Verhalten der Reaktionen vom Typus I ergeben auch Beobachtungen an Flammen von $K + Cl_2$, denen etwas Na beigemischt war. Im Licht solcher Flammen überwiegt für das Auge, wegen seiner besonderen Empfindlichkeit für gelbes Licht, die D-Linie. Diese Flammen zeigen alle Merkmale des Typus I:

Es steht mit unserer Anschauung im Einklang, dass, wie bereits erwähnt, bei Reaktionen vom Typus II die Überhitzung der Reaktionszone keine Abschwächung des Lichts herbeiführt. Das hängt damit zusammen, dass die Bevorzugung der Na_2 -Moleküle bei den Reaktionen vom Typus I durch den Umstand begründet ist, dass hier atomares Halogen mit dem Natriumdampf in Reaktion tritt und die Reaktion $Na + Cl = NaCl$ im Gasraum, als reine Vereinigungsreaktion, nur mit unmerklicher Ausbeute vor sich geht. Bei den Reaktionen vom Typus II dagegen ist auch die lichtenanregende Sekundärreaktion eine doppelte Umsetzung, womit jede Ursache für eine Bevorzugung des molekularen Natriumdampf-Anteiles fehlt.

4. Dissoziationsgrad.

Aus dem Versuch, in dem nur der mittlere Teil der Reaktionszone überhitzt wurde (Fig. 2), ist aus der abrupten Änderung des Lichtes an der Grenze der überhitzten Zone zu ersehen, dass sich in einem Na -Strom das Dissoziationsgleichgewicht, wenn es in einem Querschnitt gestört ist, sehr schnell, also schon längs einer kurzen, mit der Rohrdicke vergleichbaren Strömungsstrecke einstellt. Wenn wir also beurteilen wollen, ob die Anzahl der vorhandenen Na_2 -Moleküle ausreicht, um durch ihre Zersetzung die emittierte Lichtmenge zu erklären, haben wir etwa folgendermassen zu rechnen:

Durch einen Rohrquerschnitt strömen bei vorausgesetztem Dissoziationsgleichgewicht pro Sekunde m Moleküle Na_2 . Ist die Anzahl der Lichtquanten, die in Nachbarschaft dieses Querschnitts in einem Abschnitt von 2 cm Länge emittiert werden, nicht etwa grösser als m ? Da uns eine genauere Kenntnis des Trägheitsmoments und der Eigenfrequenz der Na_2 -Moleküle fehlt, setzen wir für die Dissoziationskonstante (κ) nach der HERZFELDSchen Näherungsformel¹⁾, bezogen auf die Druckeinheit von 1 Bar:

$$\kappa \sim 10^{10} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}},$$

und hieraus mit $Q = 18000$ cal, $T = 600^\circ$ abs.: $\kappa \sim 3 \cdot 10^3$.

1. Lichtkurve breiter als Niederschlagskurve,
2. Lichtstärke steigt mit K -Druck steil an,
3. Überhitzung der Reaktionszone schwächt das Licht stark ab.

Ähnliche Flammen, die mit $HgCl_2$ gebrannt wurden, zeigten demgegenüber geringen Anstieg der Lichtausbeute mit dem Druck und keine Abschwächung des Lichts durch Überhitzung der Reaktionszone.

¹⁾ K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme Seite 193. (MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Phys. Bd. III. 2. Aufl. 1925.)

Die Na -Dampfmenge, die durch den mittleren, am stärksten leuchtenden Teil der Flamme, z. B. bei dem Beispiel der Fig. 1, pro Sekunde durchströmt, beträgt etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/sec, der Na -Druck an dieser Stelle ist dabei etwa 5-7 Bar, und somit die Anzahl der durchströmenden Na_2 -Mole pro Sekunde $2 \cdot 10^{-8}$. Das würde in dem betrachteten Rohrabschnitt eine Lichtemission von $1.2 \cdot 10^{14}$ Quanten pro Sekunde ermöglichen, was beim Vergleich mit der Zahl der tatsächlich emittierten Quanten, die sich zu $7.2 \cdot 10^{13}$ pro Sekunde ergibt, die Zulässigkeit unserer Vorstellung erweist. Für die übrigen Rohrabschnitte liegen die Verhältnisse natürlich noch günstiger. Stets ist eine ausreichende Zahl von Na_2 -Molekülen zur Erklärung der Lichtemission vorhanden. Auch in den anderen, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen liegen ähnliche Verhältnisse vor.

5. Wandreaktion.

Wir führen hier zwei Beobachtungen an, die zeigen, dass die sekundäre Wandreaktion zwischen Cl -Atomen und Na -Dampf, zu deren Annahme wir geführt wurden, sich unter Umständen direkt bemerkbar macht.

Wenn man eine $Na + Cl_2$ -Flamme durch Einlassen des Chlors in den Na -Strom zündet, erhält man zunächst nur eine kurze Flamme mit schwachem Licht, die nur ganz allmählich länger und stärker wird. Um die Einstellung normaler Verhältnisse zu beschleunigen, muss man die Flamme einigemal durch das Rohr laufen lassen, so dass es sich mit einer dünnen $NaCl$ -Haut überzieht. Durch dieses Verfahren steigt das Licht schnell auf das mehrfache seiner ursprünglichen Länge und Stärke an.

Eine ähnliche anfängliche Hemmung durch die Wirkung der unbedeckten Wandfläche zeigt sich bei der vorhin erwähnten induzierten Wasserstoffspaltung. Auch diese setzt erst dann merklich ein, wenn die Wand sich mit $NaCl$ überzogen hat¹⁾.

Diese Effekte finden ihre Deutung in einer Wandreaktion, welche die Cl -Atome vernichtet, und zwar besonders schnell dann, wenn die Wand noch nicht mit $NaCl$ bedeckt ist.

Einen Hinweis hinsichtlich des Mechanismus dieser Wandreaktion liefert eine Beobachtung, die von Herrn H. BEUTLER gelegentlich der

¹⁾ Dieser Effekt ist bereits in der zitierten Arbeit von ST. v. BOGDANDY und M. POLANYI erwähnt; er trat bei uns noch viel stärker auf, weil wir mit sehr geringen Wasserstoffdrucken ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ mm) arbeiteten.

Ausführung der I. Mitteilung gemacht wurde. Wenn sich in der Flamme eine Reihe von Glasringen befindet, wie sie dort zu der Bestimmung der Niederschlagsverteilung eingesetzt wurden, so beobachtet man, dass einzelne mit Na -Dampf gebräunte Ringe, die in die Reihe eingesetzt werden, eine erhöhte NaCl -Menge aufweisen (Fig. 9). Die Wandreaktion besteht also in einer Umsetzung von Cl -Atomen zu NaCl an der Wand.

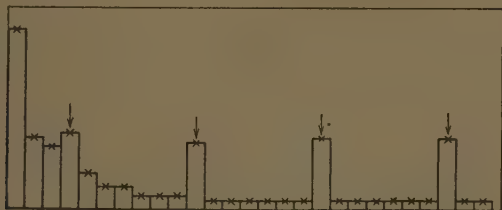


Fig. 9. Verteilung des NaCl -Niederschlages längs einer Reihe von Glasringen. Die Parallelogramme sind die NaCl -Mengen auf den einzelnen Glasringen. Die mit einem Pfeil bezeichneten Ringe wurden in stark gebräuntem Zustande eingesetzt. Jeder solcher Ring trägt eine aus der Reihe fallende grosse NaCl -Menge.

6. Druckanstieg der Lichtausbeute.

Eine weitere Stütze für unsere Schlussfolgerungen bezüglich des Mechanismus der Flammenvorgänge bietet die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Lichtausbeute, wie sie in der II. Mitteilung zuerst ausgeführt worden ist.

Um zu theoretisch besser verwertbaren Zahlen zu gelangen, und zugleich eine Kontrolle der früheren Messungen zu erhalten, haben wir die Messungen der Lichtausbeute bei wechselndem Na -Druck noch einmal vorgenommen, und zwar diesmal so, dass die Reaktionszone in allen Versuchen bei der gleichen Temperatur von 308°C gehalten wurde, statt wie früher, die Temperatur derjenigen des flüssigen Natriums anzupassen. Das Ergebnis zeigt Fig. 10. In diesen Versuchen ist also, im Gegensatz zu den früheren, insofern die Temperatur des flüssigen Natriums unterhalb 308°C gelegen war, eine „Überhitzung“ der Reaktionszone vorhanden und wir können sie mit den früheren Versuchen nur vergleichen, indem wir dieser Überhitzung Rechnung tragen, was auf Grund unserer in Punkt 3 dieses Abschnitts mitgeteilten Messungen des Überhitzungseffekts erfolgen kann. Die Rückberechnung der Intensitäten derart überhitzter Flammen aus unseren Messungen führte in der Tat zu einer Bestätigung der früheren Ver-

suchsreihe. Auch die Druckabhängigkeit der Lichtausbeute bei $HgCl_2$ wurde auf diese Weise wieder untersucht (siehe I. Mitteilung); dem Umstand entsprechend, dass die Überhitzung hier wirkungslos ist, erhielten wir dieselbe Kurve wie in der II. Mitteilung (gestrichelte Kurve in Fig. 10).

Ziehen wir noch die Messungen an Jod- und Bromflammen heran, über die später berichtet wird, so können wir aussprechen, dass bei den Reaktionen vom Typus I die Lichtausbeute in Abhängigkeit vom

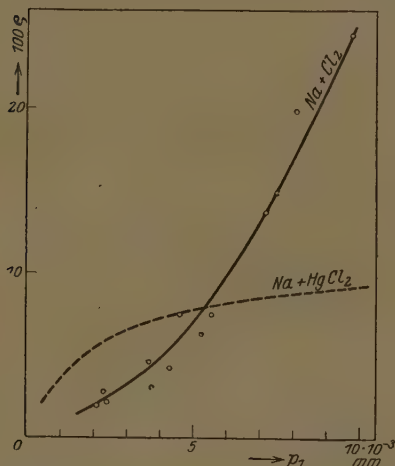


Fig. 10. Abhängigkeit der Lichtausbeute (q) vom Partialdruck des Natriumdampfes (p_1).

Na -Druck im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $10 \cdot 10^{-3}$ mm gegen die Druckachse konvex (etwa quadratisch) ansteigt, wogegen bei Reaktionen vom Typus II die Krümmung in umgekehrtem Sinne liegt, wobei der grösste Teil des Anstiegs sich auf die Gegend kleinster Drucke beschränkt.

Es ist also bei den Reaktionen vom Typus I ein zusätzlicher Grund für den Anstieg der Lichtausbeute vorhanden, der bei solchen vom Typus II fehlt. Das ist ohne weiteres verständlich, wenn das Licht durch eine Zersetzung von Na_2 -Molekülen entsteht. Insbesondere

wäre zu erwarten, dass, wenn der Umfang der Wandreaktion sich mit wachsendem Na -Druck nicht erhöht, die Lichtausbeute dem Assoziationsgrad des Na -Dampfes entsprechend etwa mit dem Quadrat des Na -Druckes ansteigt. Dies trifft für die bei höheren Na -Drucken gelegenen Teile der Kurven tatsächlich zu, im unteren Teil ist der Anstieg weniger steil: es scheint, dass die Wandreaktion in diesem Gebiet noch einen Anstieg erfährt. Setzt man die Wandreaktion mit einer (zunächst unbestimmten) Potenz ω des Na -Druckes (p_1) in der Form:

$$u_2'' = o k_2'' p_1^\omega p_3$$

(o = Oberfläche der Längeneinheit des Rohres, k_2'' = Geschwindigkeitskonstante der Wandreaktion, p_3 = Druck der Chloratome) ein, so folgt

für die Lichtausbeute, wie im nachfolgenden Abschnitt noch näher begründet wird:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{c} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon p_1^2 - \omega} \right) \quad (4)$$

(c und ε konstant). Die Anwendung auf die gefundenen Kurven ergibt, dass ω von dem anfänglichen Wert etwa Eins bei wachsendem Na -Druck bis zu Null abnimmt.

Bezüglich der Bedeutung von ε , die verhältnismässig untergeordnet ist, verweisen wir auf Abschnitt V. Die Konstante c definiert sich durch die Gleichung selbst als der Grenzwert der Lichtausbeute für hohe Na -Drucke.

Die Ursache dafür, dass auch bei Reaktionen vom Typus II ein, wenn auch langsamerer Anstieg der Lichtausbeute vorhanden ist, der sich insbesondere bei den niedrigsten Drucken bemerkbar macht, erblicken wir darin, dass in diesem Druckgebiet noch ein erheblicher Anteil der naszenten $NaCl$ -Moleküle an die Wand gelangt, ohne an ein Na -Atom zu stossen, was bei steigendem Druck immer seltener vorkommt.

Diese Vorstellung ist in Mitteilung V rechnerisch durchgeführt worden. Von ihrer Anwendung auf die Reaktionen vom Typus I, auf die sie natürlich grundsätzlich ebenfalls anzuwenden wäre, sehen wir einstweilen ab, da sie hier nur zu einer Korrekturgrösse führt, zu deren Beurteilung die Messgenauigkeit nicht ausreicht.

7. Quantitative Deutung der Verteilung von Niederschlag und Licht der Düsenflamme.

Um zu prüfen, ob der angenommene Mechanismus der Flammenvorgänge mit dem tatsächlichen Befund über die Verteilung von Licht und Niederschlag in Übereinstimmung steht, wurde versucht, diese Verteilungen für die $Na + Cl_2$ -Flamme auf Grund dieses Mechanismus auszurechnen. Die Grundlage der Rechnung (siehe Abschnitt V) waren die drei Geschwindigkeitsgleichungen:

Primärreaktion:



Sekundäre Gasreaktion:



Sekundäre Wandreaktion:



- $(u_1, u'_2, u''_2 = \text{Umsätze pro Sekunde,}$
 $q = \text{Rohrquerschnitt,}$
 $o = \text{Oberfläche der Längeneinheit des Rohres,}$
 $k_1, k'_2, k''_2 = \text{Geschwindigkeitskonstanten,}$
 $p_1, p_2, p_3, p_4 = \text{Drucke von } Na, Cl_2, Cl, Na_2.)$

Diese wurden verbunden mit den entsprechenden Diffusionsgleichungen von der Form:

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{d^2 p}{dx^2} = u^1).$$

Es ist ferner die Summe der sekundären Umsätze gegeben als die Hälfte des Gesamtniederschlags und der Umfang der sekundären Gasreaktion, berechenbar aus der gesamten emittierten Lichtmenge unter Berücksichtigung des annähernd bekannten Faktors c (siehe Punkt 6), welcher die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass die Zersetzung eines Na_2 -Moleküls zur Emission eines Lichtquants führt.

Mit Hilfe dieser Beziehungen lassen sich die auf die sekundäre Wandreaktion bezüglichen Grössen eliminieren und man erhält bei der Integration sowohl für die Niederschlags-, wie auch für die Lichtkurve je eine Summe von zwei Exponentialfunktionen, in deren Exponenten an unbekannten Konstanten nur k_1 bzw. k'_2 vorkommen. Für k_1 können wir aus der I. Mitteilung den Wert $1 \cdot 10^{-6}$ entnehmen. Die Funktion liess sich mit den gemessenen Werten in hinreichende Übereinstimmung bringen mit einem Wert von $k'_2 = 3 \cdot 10^{-7}$. Dieser Wert gilt unter der Annahme $c = 1$. Als untere noch mögliche Grenze von c kann etwa $c = 0.7$ gelten. Für diesen Fall würde sich k'_2 auf $4 \cdot 10^{-7}$ erhöhen. Man sieht also, dass auch die Sekundärreaktion als Elementarreaktion bei jedem Stoss vor sich geht, und zwar mit erhöhtem Wirkungsquerschnitt (für normalen Querschnitt würde $k'_2 = 1 \cdot 10^{-7}$ sein).

Aus dem Wert von k'_2 und dem Anteil des Natriumdampfes an Na_2 -Molekülen lässt sich eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der Gasreaktion $Na + Cl = NaCl$ (die wir bisher vernachlässigt haben), angeben. Auf Grund unserer Überhitzungsversuche (Abschnitt II) können wir sagen, dass sicher weniger als 5 % der Lumineszenz von einer solchen Gasreaktion herrührt. Wenn also bei den verwendeten Drücken des Natriumdampfes dieser 0.2 % Na_2 -Moleküle enthält (siehe Rechnung auf S. 44), so reagieren demnach Cl -Atome mindestens $500 \times 20 = 10000$ mal langsamer mit Na -Atomen, als mit Na_2 -Mole-

¹⁾ In der I. Mitteilung findet sich eine analoge Rechnung näher erläutert.

külen. Die Geschwindigkeitskonstante der Gasreaktion $\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}$ liegt also unter $3 \cdot 10^{-11}$.

Eine Integration des Gleichungssystems war nur unter der Voraussetzung $p_1 = \text{const}$ möglich. Da hiervon tatsächlich eine Abweichung vorhanden ist (vgl. Fig. 1), welche sich in einem etwas unsymmetrischen Verlauf der Lichtkurve äussert, wurde diesem Umstand Rechnung getragen, indem aus den beiden Ästen der Lichtverteilungskurve eine mittlere Kurve ermittelt und mit dem Ergebnis der Rechnung verglichen wurde.

In Fig. 11 ist ein Versuch mit gefundenen und berechneten Verteilungskurven dargestellt. Der Umstand, dass die berechnete Nieder-

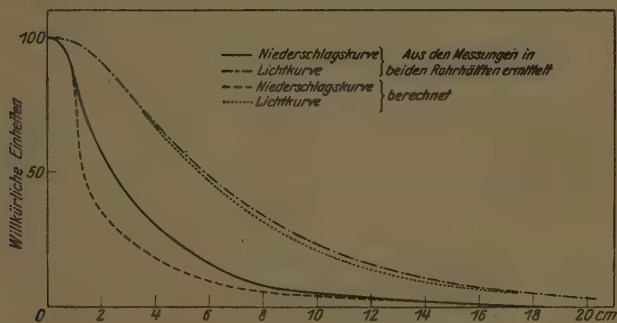


Fig. 11. Vergleich der gefundenen und berechneten Verteilung von Licht und Niederschlag.

schlagskurve steiler abfällt, als die gefundene, ist auf den „Streueffekt“ zurückzuführen, der darin besteht, dass die NaCl -Moleküle sich in einer breiteren Zone niederschlagen, als in der sie entstehen (I. Mitteilung). Diese Erklärung wird bestätigt durch die Untersuchung der Düsenflammen von Sublimat (V. Mitteilung), bei denen die Niederschlagskurve sehr merklich breiter ist als die Lichtkurve. Dabei ist noch zu bedenken, dass auch das Licht eine Streuung durch Reemission erfährt, so dass auch seine Verteilungskurve etwas verbreitert ist. Der letzte Umstand bedingt übrigens auch noch, dass die Geschwindigkeitskonstante k'_2 , die wir hier ermittelt haben, etwas nach unten gefälscht sein muss.

Das Ergebnis der Gesamtheit unserer Verteilungsmessungen enthält die Tabelle 1; bezüglich der Bedeutung von γ sei auf den rechnerischen Abschnitt hingewiesen.

Tabelle 1. Berechnung der Geschwindigkeit der sekundären Gasreaktion.

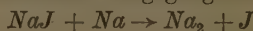
Versuchs-Nr.	γ	ϱ	p_1 in Bar	T° abs.	α	q cm ²	K_3	$k_2 \cdot c$
13	0.25	0.021	3.95	556	$2 \cdot 10^3$	5.3	$1.4 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^{-7}$
14	0.18	0.173	6.03	561	$2 \cdot 10^3$	5.3	$1.4 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^{-7}$
15	0.23	0.083	5.83	568	$2 \cdot 10^3$	5.3	$1.4 \cdot 10^5$	$3.5 \cdot 10^{-7}$
16	0.22	0.058	4.24	563	$2 \cdot 10^3$	5.3	$1.4 \cdot 10^5$	$3.0 \cdot 10^{-7}$
17	0.15	0.188	5.27	561	$2 \cdot 10^3$	5.3	$1.4 \cdot 10^5$	$4.1 \cdot 10^{-7}$
42	0.18	0.042	5.77	581	$3 \cdot 10^3$	5.3	$1.4 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^{-7}$
45	0.18	0.022	3.18	581	$3 \cdot 10^3$	5.3	$1.4 \cdot 10^5$	$3.2 \cdot 10^{-7}$
47	0.14	0.075	7.44	581	$3 \cdot 10^3$	5.3	$1.4 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^{-7}$

Mittel: $3.1 \cdot 10^{-7}$

Bezüglich der Grösse c sei noch folgendes bemerkt: Wenn $c < 1$ ist, so kann das daran liegen, dass nicht jedes $NaCl$ -Molekül, das nach dem Schema $Cl + Na_2 = NaCl + Na$ entsteht, die nötige Anregungsenergie in einer nach Massgabe des Impulsprinzips zur Anregung verfügbaren Form mitnimmt, oder auch daran, dass, auch bei Vorhandensein der Energie in der richtigen Form, Stösse mit Na -Atomen vorkommen, bei denen keine Anregung eintritt, sondern Umsetzung in Wärme. Es erscheint uns daher bemerkenswert, dass der Wert von c so nahe zur Einheit liegt. Dies beweist, dass die bei der Reaktion freiwerdende Energie vorzugsweise in eine Form übergeht, die nur wenig Translations- und Rotationsenergie enthält, da diese Energieformen nur zu geringem Teil in Anregungsenergie des Na -Atoms umgewandelt werden können.

Wir sehen davon ab, dieses Ergebnis hier auch zahlenmässig auszuführen, da sich die Rechnung später im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen (z. B. Linienbreite des emittierten Lichtes) schärfer durchführen lässt¹⁾. Das Grundsätzliche erkennt man auch ohne Rechnung am Beispiel der $Na_2 + J = NaJ + Na$ -Reaktion: Hier beträgt die Wärmetönung kaum mehr, als zur Anregung von Na gerade ausreicht (siehe Anmerkung bei der Korrektur S. 42), es muss also bei dieser Reaktion — zumindest bei den lichtanregenden Elementarprozessen, deren Anteil sich aus der „Wahren Lichtausbeute“ zu 30—50 % ergibt —, die freiwerdende Energie restlos in Schwingungsenergie übergeben.

Man kann hieraus umgekehrt auch schliessen, dass die in endothermer Richtung verlaufende entgegengesetzte Reaktion:



¹⁾ Siehe HASCHE, POLANYI und VOGT, Z. Physik 41, 583. 1927.

vorzugsweise nicht aus den Translationsenergien der Komponenten und auch nicht aus der Rotationsenergie des NaJ -Moleküls gespeist wird. Als Quelle der chemischen Energie kommt vielmehr hiernach hauptsächlich nur die Schwingungsenergie des NaJ -Moleküls oder ein etwaiger Anregungszustand im Elektronenring in Frage. Da für einen Elektronenanregungszustand keine Anhaltspunkte vorliegen, erblicken wir in unseren Versuchen einen Hinweis darauf, dass die zu chemischen Reaktionen nötige Energie vorzugsweise aus der Schwingungsenergie der Komponenten entnommen wird.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass der hohe Wert der wahren Lichtausbeute in Zusammenhang mit der auslöschenden Wirkung von zugemischtem Stickstoff und der Druckabhängigkeit der Lichtausbeute bei Reaktionen vom Typus II (Mitteilung V) eine Reihe unabhängiger Beweise dafür liefert, dass von der Energie des lichtanregenden Alkalisalzmoleküls kein erheblicher Anteil während der Zeit, die es zum Durchlaufen der mittleren Weglänge braucht, zur Ausstrahlung gelangt. Daraus ist zu schliessen, dass die Ausstrahlung im Ultraroten auch bei Molekülen, die eine sehr grosse Zahl von Schwingungsquanten (50—100) enthalten, in einer Halbwertszeit von mehr als $2 \cdot 10^{-5}$ Sekunden erfolgt.

V. Rechnerische Unterlagen.

Die angenommene Reaktionsfolge ist:

Primärreaktion:



Sekundärreaktionen:



Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

p_1, p_2, p_3, p_4 = Druck von Na, Cl_2, Cl, Na_2 in Bar,

K_1, K_2, K_3 = Strömungswiderstand des Rohres für Na, Cl_2 bzw. Cl ,

k_1, k'_2, k''_2 = Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 1., 2', 2'', bezogen auf Bar und Kubikzentimeter,

q = Rohrquerschnitt,

o = Rohrumfang (Oberfläche der Längeneinheit),

u_1, u'_2, u''_2 = die in einem Querschnitt erfolgenden Umsätze pro Sekunde,

$$u_3 = u'_2 + u''_2; u = u_1 + u_3,$$

l = die aus einem Querschnitt ausgestrahlte Lichtmenge,

U = Gesamtumsatz pro Sekunde,

L = Gesamtlicht pro Sekunde,

x = Rohrlänge, von der Düsenmündung bzw. vom Niederschlagsmaximum ab gerechnet,

κ = Dissoziationskonstante der Na_2 -Moleküle,

$\varrho = \frac{L}{U/2}$ = Lichtausbeute.

Die Berechnung wollen wir unter der vereinfachenden Annahme durchführen, dass der Na -Druck in der ganzen Reaktionszone konstant ist. Wie aus dem Beispiel in Fig. 1 ersichtlich, ist seine Änderung in der Reaktionszone tatsächlich nicht gross. Auch können wir der Abweichung des Na -Druckes von der Konstanz Rechnung tragen, indem wir eine mittlere symmetrische Verteilungskurve der gefundenen substituieren. Wir setzen also $p_1 = \text{const} = Na\text{-Druck an der Düse}$, der einen rationellen Mittelwert über die Reaktionszone darstellt.

Weiter nehmen wir an, dass der Anteil an Na_2 -Molekülen im Dampf sich immer mit so grosser Geschwindigkeit an der Wand zurückbilden kann, dass durch die Sekundärreaktion keine merkliche Störung des Gleichgewichtsverhältnisses eintritt. Wir setzen somit:

$$p_4 = \frac{p_1^2}{\kappa}.$$

Für jeden Querschnitt ist:

$$u_1 = q k_1 p_1 p_2. \quad (1a)$$

$$u'_2 = q k'_2 p_4 p_3 = q k'_2 \cdot \frac{p_1^2}{\kappa} \cdot p_3. \quad (1b)$$

$$u''_2 = o k''_2 p_1^\omega p_3. \quad (1c)$$

In der letzten Gleichung ist angenommen, dass die Wandreaktion von einer einstweilen unbekannten Potenz ω des Na -Druckes abhängt.

1. Druckabhängigkeit der Lichtausbeute; wahre Lichtausbeute; Wandreaktion.

Wir setzen: $u'_2 = \frac{1}{c} l$, wo $\frac{1}{c}$ ein konstanter Faktor ist. In diesem Ansatz ist die Annahme enthalten, dass die in der Sekundärreaktion entstehenden energiereichen $NaCl$ -Moleküle einen so grossen Wirkungsquerschnitt haben, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sie ein Na -Atom

anregen, von dem Na -Druck unabhängig ist, dass also die Zahl der Anregungsprozesse einfach proportional der Zahl der entstehenden naszenten $NaCl^*$ ist. Auf die Möglichkeit, dass diese Annahme nicht zutreffen könnte, kommen wir noch zurück. Wenn jedes $NaCl^*$ ein Na -Atom anregt, ist $c = 1$, andernfalls $c < 1$. Die Grösse

$$100 \cdot \frac{l}{u_2} = 100 c$$

definieren wir als „wahre Lichtausbeute“. Sie beträgt 100%, wenn $c = 1$. Nun ist:

$$\int_0^\infty u_2' dx = \frac{1}{c} \int_0^\infty l dx = \frac{1}{2} \cdot \frac{L}{c},$$

$$\int_0^\infty u_2 dx = \frac{1}{2} \cdot \frac{U}{2}.$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ rührt daher, dass die Integrationen nur für die eine Rohrhälfte, von der Düse aus gerechnet, angegeben sind. In der zweiten Gleichung steht ferner $\frac{U}{2}$, weil die beiden Sekundärreaktionen insgesamt die Hälfte des Gesamtumsatzes ausmachen.

Man hat also:

$$\frac{L}{c} \cdot \frac{2}{U} = \frac{\varrho}{c} = \frac{\int_0^\infty u_2' dx}{\int_0^\infty u_2 dx} = \frac{qk_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa} \cdot \int_0^\infty p_3 dx}{\left(qk_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa} + ok_2'' p_1^w \right) \cdot \int_0^\infty p_3 dx} = \frac{qk_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa}}{qk_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa} + ok_2'' p_1^w},$$

oder wenn man die Bezeichnung $\varepsilon = \frac{qk_2'}{ok_2'' \kappa}$ einführt:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{c} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon p_1^{2-w}} \right). \quad (2a)$$

Bei konstanter Temperatur ($\kappa = \text{const}$) ist das die theoretische Beziehung zwischen ϱ und Na -Druck bei den Düsenflammen, die in der in Abschnitt IV mitgeteilten Versuchsreihe experimentell untersucht worden ist. Die Kurve strebt bei wachsendem p_1 dem Grenzwert $\frac{1}{c}$ zu. Fig. 12 zeigt die Versuchsergebnisse nochmals, diesmal aber $\frac{1}{\varrho}$ gegen p_1 aufgetragen. Aus dem Verlauf der Kurve können wir auf einen Grenzwert schliessen, der wahrscheinlich $=1$, oder zu-

mindest nicht wesentlich grösser ist. Die wahre Lichtausbeute ist also bei der Chlorflamme nahezu 100%ig, d. h. fast jedes bei der Sekundärreaktion entstehende NaCl bewirkt die Anregung eines Na -Atoms.

Wenn $c = 1$, ist:

$$\frac{q}{1-q} = \varepsilon p_1^{2-\omega} \quad (2b)$$

Trägt man diese Kurve, wie in Fig. 13 gezeigt, logarithmisch auf, so kann man aus ihrer Neigung ablesen, dass der Exponent des Anstiegs bei kleinen p_1 mit etwa 1 einsetzt, dann anwächst, um von

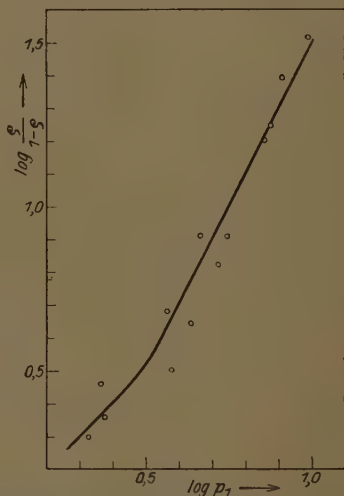
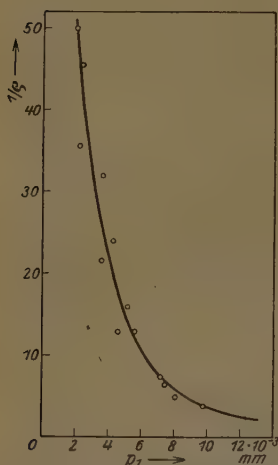


Fig. 12 und 13. Abhängigkeit der Lichtausbeute (q) vom Partialdruck (p_1) des Na -Dampfes in verschiedenen Darstellungen (vgl. Abschnitt V, 1).

$p_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg an mit dem Wert 2 konstant zu werden. Das bedeutet, dass die Wandreaktion bei den niedrigsten Na -Drucken zunächst p_1 proportional ist und dann von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm an von ihm unabhängig wird. Macht man sich von ihr die Vorstellung, dass sie über an der Wand adsorbiertes Na geht, so müsste man schliessen, dass von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm an die Adsorption von Na -Dampf an der Wand einen Sättigungszustand erreicht.

Es sei noch bemerkt, dass man in der Gleichung:

$$\frac{q}{1-q} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{q k_2'}{o k_2''} p_1^{2-\omega}$$

bei kleineren Lichtausbeuten auf der linken Seite im Nenner ϱ gegen 1 vernachlässigen, und von $p_1 \sim 3 \cdot 10^{-3}$ mm ab, wie wir gesehen haben, $\omega = 0$ setzen kann, so dass die in Abschnitt IV zur Berechnung der Dissoziationswärme der Na_2 -Moleküle verwendete Beziehung:

$$\varphi\left(\frac{1}{\kappa}\right) = f(T) = \frac{\varrho}{p_1^2}$$

hierdurch gerechtfertigt ist.

2. Berechnung der Verteilungsversuche (zu Abschnitt I).

Bedingungen des stationären Zustands sind:

$$\frac{1}{K_2} \cdot \frac{d^2 p_2}{dx^2} - u_1 = 0,$$

und
$$\frac{1}{K_3} \cdot \frac{d^2 p_3}{dx^2} + u_1 - u_2 = 0.$$

Dabei ist:

$$u_1 = q k_1 p_1 p_2,$$

$$u_2 = \left(q k_2' \cdot \frac{p_1^2}{\kappa} + o k_2'' p_1^\omega \right) \cdot p_3 = \frac{q k_2' c}{\kappa \varrho} \cdot p_1^2 \cdot p_3.$$

Wir setzen:

$$K_2 q k_1 p_1 = \alpha^2, \quad (3a)$$

und
$$K_3 \cdot \frac{q k_2' c}{\kappa \varrho} \cdot p_1^2 = \gamma^2. \quad (3b)$$

Dann lauten die beiden Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 p_2}{dx^2} - \alpha^2 p_2 = 0, \quad (4a)$$

$$\frac{d^2 p_3}{dx^2} + \frac{K_3}{K_2} \alpha^2 p_2 - \gamma^2 p_3 = 0. \quad (4b)$$

Die erste Gleichung lässt sich sofort integrieren:

$$p_2 = (p_2)_0 \cdot e^{-\alpha x},$$

wo der Nullwert $(p_2)_0$ durch die Beziehung:

$$\int_0^\infty u_1 dx = \frac{\alpha^2}{K_2} \int_0^\infty p_2 dx = \frac{\alpha}{K_2} \cdot (p_2)_0 = \frac{U}{4}$$

bestimmt ist. Es ist also:

$$p_2 = \frac{K_2 U}{4 \alpha} \cdot e^{-\alpha x}. \quad (5)$$

Führt man dies in (4b) ein, so lässt sich auch diese Gleichung integrieren und die Integrationskonstante aus der Beziehung:

$$\int_0^{\infty} u_2 dx = \frac{U}{4}$$

bestimmen. Es ergibt sich:

$$p_3 = \frac{K_3 U}{4} \left[\frac{\alpha}{\gamma^2 - \alpha^2} \cdot e^{-\alpha x} + \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{\gamma}{\gamma^2 - \alpha^2} \right) \cdot e^{-\gamma x} \right]. \quad (6)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (1a) und (1b) kann man hieraus die Grössen: $u = u_1 + u_2$ und $l = \frac{u'_2}{c}$ als Funktionen der Rohrlänge x berechnen. Man hat:

$$u = \frac{U}{4} \left[\left(\alpha + \frac{\alpha \gamma^2}{\gamma^2 - \alpha^2} \right) \cdot e^{-\alpha x} + \gamma^2 \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{\gamma}{\gamma^2 - \alpha^2} \right) \cdot e^{-\gamma x} \right]$$

$$\text{und} \quad l = \frac{L}{2} \cdot \gamma^2 \left[\frac{\alpha}{\gamma^2 - \alpha^2} \cdot e^{-\alpha x} + \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{\gamma}{\gamma^2 - \alpha^2} \right) \cdot e^{-\gamma x} \right].$$

l ist die Lichtverteilungsfunktion, u müsste die Niederschlagsverteilung angeben, wenn sich jedes $NaCl$ -Molekül in demselben Querschnitt niederschlagen würde, in dem es entsteht. Tatsächlich gibt aber die Niederschlagskurve infolge Diffusion ein stark verbreitertes Bild von dem Verlauf der u -Funktion.

Eine Überschlagsberechnung der Faktoren ergibt, dass in der u -Funktion das erste Glied mit der Potenz $e^{-\alpha x}$ vorherrscht, während in der l -Funktion schon in geringer Entfernung von der Düse das zweite Glied allein massgebend ist. Aus dem Abfall der letzteren Kurve kann man also γ unmittelbar entnehmen und so nach Gleichung (3b) die Geschwindigkeitskonstante der Sekundärreaktion k'_2 berechnen (siehe Tabelle 1).

Mit dem so gewonnenen Wert $k'_2 = 3 \cdot 10^{-7}$ berechnet man dann nach Gleichung (2b) für die Wandreaktion:

$$k''_2 \sim 2.5 \cdot 10^{-8}.$$

Da bei einem Druck von 1 Bar und einer Temperatur von 300°C in der Sekunde etwa $2 \cdot 10^{-7}$ Mol Cl -Atome an die Oberflächeneinheit der Wand stossen, folgt hieraus, dass etwa jeder 100ste Wandstoss zur Reaktion führt.

VI. Bemerkungen über die Versuchstechnik.

Die verwendete Apparatur zur Herstellung der Düsenflammen war dieselbe wie in der II. Mitteilung, ebenso wurde zur Messung der Gesamtlichtemission der Flammen ein LUMMER-BRODHUNSches Kontrastphotometer wie dort verwendet. Eine Verbesserung bestand darin, dass wir die Düse nicht axial, sondern seitlich in der Nähe der Wand des Reaktionsrohres einführten, um auch oberhalb der Düsenmündung das Licht aus dem ganzen Rohrquerschnitt in das Photometer zu bekommen (siehe Fig. 1).

Zur Ausmessung der Lichtverteilung kam ein auf ein Kathetometerstativ montiertes Photometer zur Verwendung, dessen Anordnung Fig. 14 schematisch zeigt. Die Vergleichslichtquelle (Glühlampe mit Gelbfilter) ist mit dem Photometer in fester Verbindung und mit diesem zusammen in der Höhe verschiebbar. Ihre Stärke wird mit einem geeichten Graukeil variiert, und im Photometer bei der Messung immer auf gleiche Helligkeit mit dem untersuchten Abschnitt der Reaktionszone eingestellt. Man bekommt also direkt nur die relativen Lichtstärken. Den Aufbau dieses Systems hat für uns Herr Dr. E. VOGT ausgeführt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen.

Zur Ausmessung der Niederschlagsverteilung haben wir ebenfalls eine photometrische Methode verwendet, indem wir die Lichtdurchlässigkeit der auf der Wand gebildeten Niederschlagshaut mit dem ausgeblendeten Lichtstrahl eines in das Rohr eingeführten Lämpchens von Stelle zu Stelle bestimmten, nachdem wir mit Hilfe der in der I. Mitteilung verwendeten Ringe¹⁾ vorher empirisch festgestellt hatten, welche Durchlässigkeitswerte den einzelnen Beschlagungsstärken der Rohrwände entsprechen. Von der dauernden Verwendung der eingesetzten Ringe haben wir Abstand genommen, da sich bei ihnen die

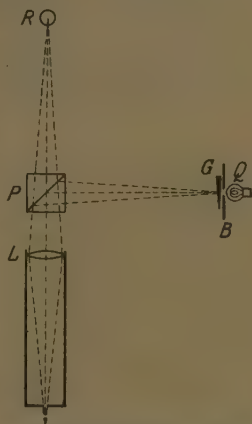


Fig. 14. Anordnung zur Messung der Helligkeit an einem Punkte des Reaktionsrohres. R = Querschnitt des Reaktionsrohres, P = Photometerwürfel, L = Linse, Q = Vergleichslichtquelle, B = Blende, G = Graukeil.

¹⁾ Siehe „Anordnung I“ (Fig. 2) in der I. Mitteilung.

in Abschnitt IV. 5. erwähnte Bräunung und somit unkontrollierbare Störungen durch die Wandreaktion sehr schwer vermeiden lassen. Zur Kontrolle unserer neuen Methode diene jeweils die Übereinstimmung des graphischen Integrals der photometrisch gewonnenen Verteilungskurve mit der nach dem Versuch titrimetrisch bestimmten Gesamtniederschlagsmenge.

Nachtrag zur I. Mitteilung.

Mit unserer neuen photometrischen Methode haben wir die in der I. Mitteilung untersuchten Niederschlagsverteilungen von Flammen, die ohne Düse brennen, denen also die beiden Reaktionspartner in äquivalenten Mengen zugeführt werden, neu bestimmt und auch die

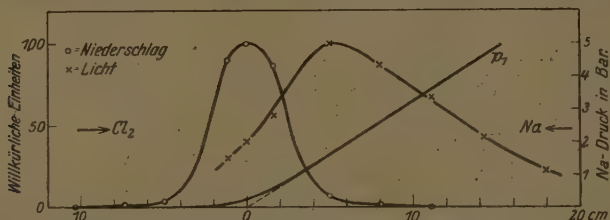


Fig. 15. Verteilung von Licht und Niederschlag einer düsenlosen $Na + Cl_2$ -Flamme. p_1 ist der Partialdruck des Na -Dampfes.

dort unterbliebene quantitative Ausmessung der Lichtverteilung (nur die Lage des Lichtmaximums wurde dort geprüft) nachgeholt. Einen von drei übereinstimmenden Versuchen, die mit der $Na + Cl_2$ -Flamme ausgeführt wurden, zeigt Fig. 15. Die Breite der Niederschlagskurve steht mit den älteren Messungen in vollkommener Übereinstimmung, so dass die in der I. Mitteilung daran geknüpften Betrachtungen über die Geschwindigkeit der Primärreaktion bestätigt werden. Die Verschiebung des Lichtmaximums gegenüber dem Niederschlagsmaximum ergibt sich zu 5 cm. Dieser Wert ist höher, als der in der I. Mitteilung beobachtete (2 cm); das dürfte daran liegen, dass bei der früheren Versuchsführung die Anwesenheit von Glasringen (und vielleicht auch von Fettdämpfen) die Wandreaktion der Cl -Atome begünstigt hat.

Da die Auflösung des für solche Flammen geltenden Differentialgleichungssystems nicht möglich erscheint, müssen wir uns darauf beschränken, durch eine Näherungsrechnung zu zeigen, dass diese Erscheinung mit unseren Anschauungen über den Flammenmechanismus in grossen Zügen auch quantitativ im Einklang steht:

Massgebend für die Lichtstärke in jedem Rohrquerschnitt ist der Umfang der Sekundärreaktion $Na_2 + Cl$. Dieser ist proportional den Drucken der beiden Reaktionspartner, also dem Produkt $p_3 \cdot p_4$. Für die Cl -Atome können wir wegen der grossen Geschwindigkeit der sie liefernden Primärreaktion annehmen, dass sie alle in dem mit $x = 0$ bezeichneten Querschnitt des maximalen Umsatzes entstehen. Für ihre Verzehung in den folgenden Querschnitten ist fast allein die Wandreaktion massgebend, die wir als von dem Na -Druck unabhängig annehmen wollen. Dann gilt:

$$\frac{1}{K_3} \cdot \frac{d^2 p_3}{dx^2} - o k_2'' p_3 = 0; \text{ setzt man } K_3 o k_2'' = \beta^2,$$

so ist:

$$p_3 = (p_3)_0 \cdot e^{-\beta x}.$$

Aus dem in Fig. 15 eingetragenen, durch zweimalige Integration der Niederschlagskurve erhaltenen Verlauf des Na -Druckes ist zu ersehen, dass er in dem in Betracht kommenden Bereich mit genügender Annäherung durch einen Ausdruck: $p_1 = \text{const} \cdot x$ dargestellt werden kann. Wegen der geringen Ausdehnung der Reaktionszone haben wir angenommen, dass die Rekombination der Na_2 -Moleküle in ihr nur in geringem Umfange stattfindet und haben demgemäss für p_4 näherungsweise dieselbe Funktion angenommen. Es gilt dann: $p_3 \cdot p_4 = \text{const} \cdot x \cdot e^{-\beta x}$.

Diese Kurve hat ihr Maximum bei $x = \frac{1}{\beta}$. Mit den aus den Messungen an der Düsenflamme oben ermittelten Wert für $k_2'' = 2.5 \cdot 10^{-8}$ und den vorgegebenen Grössen $o = 8.15$, $K_3 = 1.8 \cdot 10^5$ ist:

$$\beta = 1.9 \cdot 10^{-1},$$

also:

$$x_{\text{max.}} = 5.3 \text{ cm},$$

was mit dem tatsächlichen Befund übereinstimmt. Die bei der Berechnung gemachten beiden Fehler: 1. dass infolge der Druckabhängigkeit der Wandreaktion p_3 schneller als angenommen abnimmt, 2. der Anteil an Na_2 -Molekülen im Dampf schneller als linear mit x zunimmt, sind entgegengesetzt, so dass ihre Vernachlässigung gerechtfertigt erscheint. Die Berechnung zeigt also, dass auch die an den ohne Düse brennenden Flammen gemachten Beobachtungen mit dem von uns angenommenen Reaktionsmechanismus im Einklang stehen.

Zusammenfassung.

1. Gestützt auf die bisherigen Arbeiten wie auch auf das später mitzuteilende Material lässt sich folgendes zusammenfassendes Bild geben.

A. Reaktionen vom Typus I (*Na* oder *K* mit Cl_2 , Br_2 , J_2 oder auch $ClCN$, $BrCN$) haben folgende Merkmale:

a) Lichtkurve der Düsenflamme viel breiter als Niederschlagskurve.

b) Überhitzen der Reaktionszone schwächt das Licht auf einen kleinen Bruchteil ab.

c) Die Lichtausbeute steigt mit dem Partialdruck des Natriumdampfes schneller als proportional zu diesem an¹⁾.

d) In Anwesenheit von Wasserstoff entsteht bei $Na + Cl_2$ Chlorwasserstoff.

B. Reaktionen vom Typus II (*Na* oder *K* mit $HgCl_2$, $HgBr_2$, SO_2Cl_2) haben folgende Merkmale:

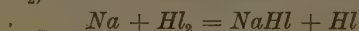
a) Lichtkurve der Düsenflamme fällt mit Niederschlagskurve zusammen.

b) Überhitzen der Reaktionszone ist ohne Einfluss auf das Licht.

c) Die Lichtausbeute steigt mit dem Partialdruck des Natriumdampfes langsamer als proportional zu diesem an.

d) In Anwesenheit von Wasserstoff entsteht bei $Na + HgCl_2$ kein HCl .

2. Hieraus ist zu schliessen, dass bei den Reaktionen vom Typus I das Halogen (HI_2) in der Primärreaktion nach dem Schema



gespalten wird, und dass das freiwerdende HI -Atom (Radikal) mit dem Natriumdampf im Gasraum nur mit den Na_2 -Molekülen in merklichem Umfange abreagiert. Der grösste Teil der HI -Atome vereinigt sich mit Na an der Wand.

Demgegenüber gehen die bei den Reaktionen vom Typus II primär, z. B. nach dem Schema



abgespaltenen Radikale mit dem atomaren Natrium im Gasraum in die Sekundärreaktion ein, z. B.



¹⁾ Bei weiterem Anstieg des Druckes über den untersuchten Bereich hinaus muss natürlich die Lichtausbeutekurve gegen die Druckachse umbiegen und dem Grenzwert der „wahren Lichtausbeute“ zustreben. [Vgl. Gleichung (4).]

3. Die im Gasraum verlaufenden Sekundärreaktionen regen das Licht an, indem die freiwerdende chemische Energie zum grossen Teil auf das entstehende $NaCl$ -Molekül übergeht und die energiereichen $NaCl$ -Moleküle gegen ein Na -Atom stossen. Der Wirkungsquerschnitt bei diesem Stosse beträgt das zweifache des gastheoretischen.

Die „wahre Lichtausbeute“, welche die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass ein $NaCl$, das bei einem Elementarprozess entsteht, beim Auftreffen auf ein Na -Atom dieses zur Lichtemission anregt, beträgt bei $Na_2 + Cl$ 0.7 bis 1. Bei anderen Reaktionen ist sie geringer, aber doch so gross, dass stets auf eine sehr erhebliche Umsetzung der chemischen Energie in Schwingungsenergie des Natriumhalogenids zu schliessen ist. Hieraus folgt, dass für die endotherme Gegenreaktion die Schwingungsenergie des Natriumhalogenids die Hauptquelle der Energie ist.

4. Die Abschwächung des Lichtes der $Na + Cl_2$ -Flamme durch Überhitzen der Reaktionszone verläuft nach einer Exponentialfunktion der Temperatur, aus der die Dissoziationswärme von Na_2 zu 18 kcal \pm 2 hervorgeht. (Siehe hierzu noch Anmerkung bei der Korrektur auf S. 42.) Der Anteil an Na_2 -Molekülen im Natriumdampf, der sich hieraus berechnen lässt, reicht aus, um die gefundene Lichtemission auf Grund von Elementarprozessen:



zu erklären.

5. Auch alle übrigen messbaren Merkmale der Flammen (Verteilungskurven von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme, sowie in der ohne Düse brennenden Flamme, Druckanstieg der Lichtausbeute, Schwächung des Lichtes durch N_2) lassen sich auf Grund unserer Deutung rechnerisch darstellen. Dabei zeigt sich, dass die doppelten Umsetzungen freier Atome mit Molekülen (gleichgültig, ob sie als primäre oder sekundäre Reaktionen auftreten) bei jedem Stoss, und zwar mit erhöhtem Wirkungsquerschnitt reagieren. Na und Cl treten im Gasraum nicht öfter als bei jedem 10 000sten Stoss zu einem $NaCl$ -Molekül zusammen.

Über hochverdünnte Flammen IV.

Die Natrium-Jodflamme.

Von

H. Ootuka und G. Schay.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Inhaltsangabe.

Die Art, wie die Lichtausbeute bei wachsendem Natriumdruck ansteigt, die Verteilungskurven von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme, die Schwächung des Lichtes bei Überhitzung der Reaktionszone, ist bei der $Na + J_2$ -Flamme ähnlich wie bei der $Na + Cl_2$ -Flamme. Auch hier lassen sich die Konstanten der Elementarprozesse berechnen.

Die Versuche an der Natrium-Jodflamme, über die wir hier berichten, sind auf die gleiche Weise ausgeführt, wie die Versuche an der $Na + Cl_2$ -Flamme in der III. Mitteilung. Da die Ergebnisse prinzipiell in allen Punkten die gleichen sind wie bei Cl_2 , und nur quantitative Verschiedenheiten auftreten, sind die Schlüsse, die wir aus den Versuchen ziehen, denjenigen analog, die für den Mechanismus der $Na + Cl_2$ -Flamme abgeleitet wurden. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Reaktionen vom gleichen Typus, zu der sich auch noch das später zu beschreibende analoge Verhalten der $Na + Br_2$ -Flamme hinzugesellt, bietet eine wesentliche Stütze für die grundsätzliche Richtigkeit unserer Annahmen, welche sich in allgemeiner Form dahin zusammenfassen lassen, dass bei der $Na + \text{Halogen} (Hl_2)$ -Lumineszenz 1. eine Primärreaktion $Na + Hl_2 = NaX + Hl$ als exotherme Elementarreaktion bei jedem Stoss verläuft, 2. die Halogenatome Hl mit dem atomaren Na -Dampf im Gasraum nicht merklich abreagieren, sondern nur an der Wand, 3. dass das Leuchten durch Umsetzung mit Na_2 -Molekülen nach dem Schema:



angeregt wird, indem die naszenten $NaHl^*$ -Moleküle gegen ein an der Reaktion nicht beteiligtes Na -Atom stossen.

Es genügt hier, die Ergebnisse der vier verschiedenen Versuchsreihen:

1. Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Na -Druck,
2. Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme,
3. Schwächung des Lichtes durch Überhitzung der Reaktionszone,
4. Auslöschung des Lichtes durch Stickstoff,

unter Zugrundelegung der in der III. Mitteilung begründeten Auswertung anzugeben.

1. Die Lichtausbeute der $Na + J_2$ -Flamme steigt bei konstanter Temperatur mit dem Na -Druck schneller als proportional an (Fig. 1). Das Verhalten ist von jenem der Cl_2 -Flamme nur dadurch verschieden, dass der Anstieg etwa halb so schnell erfolgt. Die Kurve lässt sich hier aus technischen Gründen nur bis etwa $7 \cdot 10^{-3}$ mm Na -Druck verfolgen. Legt man ihr die gleiche Deutung zugrunde, wie wir sie der Cl_2 -Kurve gegeben haben (ausschlaggebende Wirkung des steigenden Anteils an Na_2 -Molekülen im Dampfe), so folgt für den oberen Grenzwert der Lichtausbeute $c = 0.3$ bis 0.5 . Von den Zusammenstößen von Na -Atomen mit den naszenten NaJ^* -Molekülen,

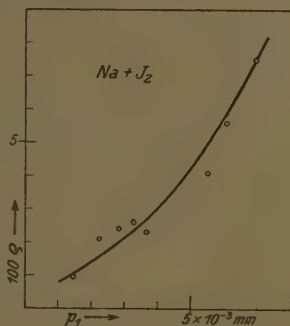


Fig. 1. Lichtausbeute (ρ) in Abhängigkeit vom Partialdruck (p_1) des Na -Dampfes.

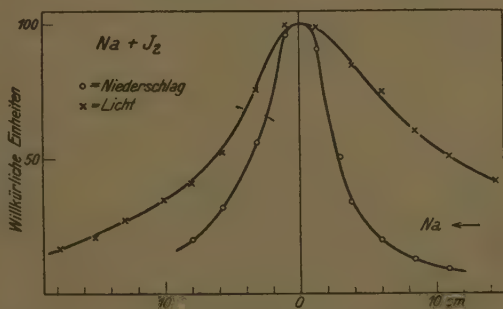


Fig. 2. Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme von $Na + J_2$. (Siehe zum Vergleich Fig. 1 in Mitteilung III und Fig. 2 in Mitteilung V.)

die der Reaktion $Na_2 + J$ entstammen, führt also ein Drittel bis zur Hälfte zur Anregung des Na -Atoms.

Bei diesem Ergebnis ist zu beachten, dass diese Reaktion (bei

Annahme einer Dissoziationswärme von 18 kcal der Na_2 -Moleküle) nur 52 kcal produziert, also nur etwa um 4 kcal mehr, als zur Anregung von Na ausreicht. Die NaJ -Moleküle sind also nur dann anregungsfähig, wenn die Reaktionsenergie praktisch vollständig in Form von Schwingungs- oder Elektronenenergie von ihnen mitgenommen wird. Wir sehen aus dem Wert der „wahren Lichtausbeute“ c , dass dies im 0.3ten bis 0.5ten Teil der Elementarprozesse der Fall sein muss.

2. Wie man aus dem in Fig. 2 gegebenen Beispiel ersieht, ist der Charakter der Verteilungskurven für Licht und Niederschlag in der Düsenflamme derselbe wie bei Cl_2 -Flammen. Ein deutlicher quantitativer Unterschied liegt in der grösseren Breite der Lichtkurven vor, woraus die Geschwindigkeitskonstanten sowohl für die sekundäre Wandreaktion, wie auch für die sekundäre Gasreaktion kleiner herauskommen als für Cl_2 . Die Konstanten, die aus drei Versuchen ausgewertet wurden, sind in Tabelle 1 angegeben. Mit dem Wert $c = 0.5$ bekommt man für die sekundäre Gasreaktion im Mittel die Geschwindigkeitskonstante $k'_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ ¹⁾, und hieraus für die Geschwindigkeit der Wandreaktion $k''_2 = 4 \cdot 10^{-9}$, also beide etwa sechsmal kleiner als bei Cl_2 .

Tabelle 1.

Berechnung der Geschwindigkeit der Sekundärreaktion.

Versuchs-Nr.	γ	100 ρ	q cm ²	T° abs.	$z \cdot 10^{-3}$	$K_3 \cdot 10^{-5}$	p_1 Bar	$k_2 \cdot c \cdot 10^8$
33	0.10	7.5	6.6	583	3.0	2.7	9.30	1.6
34	0.10	2.4	6.6	579	3.0	2.7	3.82	3.1
36	0.082	2.1	6.6	576	3.0	2.7	3.02	2.9

Mittelwert 2.5

3. Die Schwächung der Lichtstärke bei Überhitzung der Reaktionszone wurde in zwei Versuchen ausgemessen, wobei so vorgegangen wurde, dass die Lichtstärke zuerst in nicht überhitztem Zustande, dann bei Überhitzung um etwa 100° C und schliesslich zur Kontrolle wieder bei der Ausgangstemperatur gemessen wurde. Aus den Ergebnissen, die in Tabelle 2 verzeichnet sind, berechnet sich die Dissoziationswärme der Na_2 -Moleküle im Mittel zu 16.5 kcal, was mit dem aus der Überhitzung der Cl_2 -Flamme gewonnenen Ergebnis (18 kcal) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

¹⁾ Das entspricht einer Umsetzung bei jedem Stoss unter Annahme eines normalen gastheoretischen Querschnittes

Tabelle 2. Berechnung der Dissoziationswärme von Na_2 .

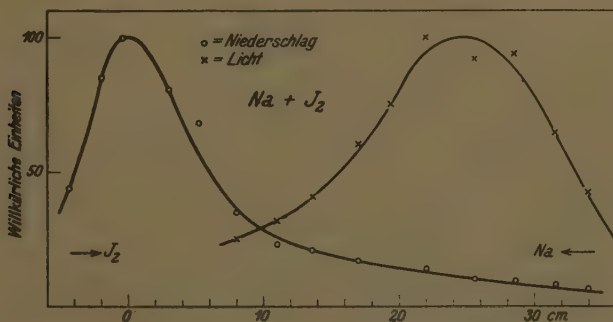
Versuchs-Nr.	Anfangs-temp. °C	Endtemp. °C	Verhältnis der Lichtstärke	$\int \frac{1}{T} \cdot 10^4$	$\Delta \log L$	$U \text{ cal}$
42	300	386	1:0.160	2.20	0.80	$1.7 \cdot 10^4$
44	320	396	1:0.218	1.90	0.66	$1.6 \cdot 10^4$

Mittel: $1.65 \cdot 10^4$

4. Es ist bereits in der III. Mitteilung die Kurve gegeben worden, welche die Auslöschung der Lumineszenz durch Stickstoff zeigt (Fig. 5 in der III. Mitteilung). Aus ihr ist zu schliessen, dass die Anregung des Leuchtens durch die bei der Sekundärreaktion entstehenden NaJ^* erfolgt, indem diese gegen Na -Atome stossen und ihre Energie auf sie übertragen. Der Wirkungsquerschnitt für diese Stösse ist etwa viermal grösser, als für auslöschende Zusammenstösse mit Stickstoff.

Nachtrag zu Mitteilung I.

Wir haben die in der I. Mitteilung gewonnenen Ergebnisse an einer Flamme, die ohne Düse brennt, nachgeprüft und ausserdem die Lichtverteilung in einer solchen Flamme photometrisch ausgemessen (siehe Fig. 3). Hinsichtlich der Breite und Form der Nieder-

Fig. 3. Verteilung von Licht und Niederschlag der düsenlosen Flamme von $\text{Na} + \text{J}_2$.

schlagskurve ergab sich gute Übereinstimmung. Dagegen fanden wir (in drei übereinstimmenden Versuchen) die Verschiebung des Niederschlagsmaximums gegen das Lichtmaximum zu etwa 25 cm, also viel grösser als in der I. Mitteilung gefunden wurde. Es liegt hier eine ähnliche Abweichung von den älteren Messungen vor, wie sie

sich bei der düsenlosen $Na + Cl_2$ -Flamme gezeigt hat (III. Mitteilung), die wohl auf ähnliche Art (Vermeidung der Ringe und Fettdämpfe) zu erklären sein dürfte.

Bei Berechnung des Abstandes zwischen Niederschlags- und Lichtmaximum müssen wir hier in Anbetracht der beträchtlichen Länge der Reaktionszone annehmen, dass das Gleichgewicht zwischen Na und Na_2 sich überall praktisch vollständig einstellt. Indem wir also wiederum den Druck von Na mit p_1 , von Cl mit p_3 , von Na_2 mit p_4 und die Rohrlänge vom Niederschlagsmaximum ab gerechnet, mit x bezeichnen, erhalten wir zwar wiederum

$$p_3 = (p_3)_0 e^{-\beta x}$$

und

$$p_1 = \text{const. } x,$$

jedoch ergibt sich wegen der für das Dissoziationsgleichgewicht gültigen Beziehung

$$p_4 = \text{const. } p_1^2$$

für die Verteilung der Lichtstärke der Lumineszenz

$$p_3 p_4 = \text{const. } x^2 \cdot e^{-\beta x}.$$

Diese Funktion hat ihr Maximum bei

$$x = \frac{2}{\beta}$$

was unter Benützung der Beziehung (Mitteilung III)

$$\beta^2 = K_3 o k_2''$$

zu $x_{\max} = 21 \text{ cm}$ führt, welcher Wert mit dem gemessenen hinreichend übereinstimmt.

Die zu unseren Versuchen verwendete Technik war dieselbe, wie in der III. Mitteilung. Wegen des bei Zimmertemperatur zu geringen Dampfdruckes von J_2 mussten wir zur Regulierung des J_2 -Stromes ein heizbares Glasventil benutzen, dessen Konstruktion Herr St. v. BODANDY ausgeführt hat¹⁾, wofür wir ihm auch an dieser Stelle besonders danken.

Unser technischer Assistent Herr K. HAUSCHILD hat uns auch bei der Ausführung dieser Versuche wertvoll unterstützt. Herrn Prof. M. POLANYI danken wir für sein an unserer Arbeit bekundetes Interesse.

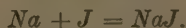
¹⁾ Beschrieben bei K. PETERS, Z. angew. Chem. 41, 509. 1928.

Zusammenfassung.

1. Messungen über:

- a) die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Natriumdruck,
 - b) die Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme,
 - c) Schwächung des Lichtes durch Überheizung der Reaktionszone
- zeigen, dass die $Na + J_2$ -Reaktion gemäss dem Mechanismus der Reaktionen vom Typus I (vgl. III. Mitteilung) verläuft.

2. Die „wahre Lichtausbeute“ der Elementarprozesse $Na_2 + J$ in Natriumdampf beträgt 0.3 bis 0.5. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist $\sim 5 \cdot 10^{-8}$. Etwa jeder 400ste Stoss eines Jodatoms gegen die Wand führt zur sekundären Wandreaktion



3. Die Verlagerung des Lichtmaximums gegen das Niederschlagsmaximum bei Flammen ohne Düse beträgt (bei Vermeidung von Störungen, die die Wandreaktion begünstigen) 25 cm. Dieser Befund steht mit den unter 2. genannten Geschwindigkeitskonstanten der Sekundärreaktionen in Übereinstimmung.

Über hochverdünnte Flammen V.

Die Natrium-Sublimatflamme.

Von

H. Ootuka und G. Schay.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 28.)

Inhaltsangabe.

Die Art, wie die Lichtausbeute mit dem Natriumdrucke ansteigt, die Verteilung von Licht und Niederschlag in der Düsenflamme, sowie auch andere Merkmale erweisen die grundsätzliche Verschiedenheit der $Na + HgCl_2$ -Flamme gegenüber der $Na + J_2$ - bzw. $Na + Cl_2$ -Flamme, die darauf beruht, dass in ihr die sekundäre lichterzeugende Reaktion eine doppelte Umsetzung ist. Die rechnerische Behandlung ergibt die Konstanten der Elementarprozesse.

Wir wollen hier das experimentelle Material für die Deutung des Mechanismus der $Na + HgCl_2$ -Flamme, auf das bereits in den vorangehenden Mitteilungen verschiedentlich hingewiesen worden ist, mitteilen und zugleich in einigen Punkten eine weitergehende Erörterung desselben vornehmen. Am wichtigsten ist uns dabei die Gegenüberstellung zu den Flammen mit Halogenen; es soll ein Beispiel für eine Reaktion vom Typus II den Reaktionen vom Typus I gegenübergestellt werden.

Bei den Reaktionen vom Typus II entstehen in der Primärreaktion keine Halogenatome und die lichtanregende Sekundärreaktion kann daher als doppelte Umsetzung mit dem atomaren Na -Dampf ablaufen. Man erkennt das daran, dass die Umsetzung von Na mit $HgCl_2$ bei Anwesenheit von Wasserstoff kein HCl bildet (sicher weniger als 1% der äquivalenten Menge), und dass bei Überhitzung der Reaktionszone einer Reaktion von diesem Typus keine Schwächung der Lichtstärke eintritt.

Dementsprechend fehlt auch bei Reaktionen vom Typus II ein solcher Anstieg der Lichtausbeute mit dem Na -Druck, wie er bei den Reaktionen vom Typus I eintritt. Dieser geht, wie man aus unseren neuen Messungen (Fig. 1) nochmals bestätigt findet, nicht rascher, sondern viel langsamer als proportional dem Na -Druck vor sich. Es fehlt hier die Wirkung des zunehmenden Anteils an Na_2 -Molekülen,

da diese für die Sekundärreaktion keine Rolle spielen. Die Ursache des Anstiegs erblicken wir lediglich darin, dass bei niedrigen Na -Drucken, die aus der Sekundärreaktion naszenten $NaCl^*$ -Moleküle, welche das Licht anregen, vielfach an die Wand gelangen, ohne mit Na -Atomen zu stossen, was bei wachsendem Na -Druck immer seltener der Fall ist.

Diese bereits früher vorgeschlagene Erklärung sei hier auch rechnerisch durchgeführt. Wir machen die vereinfachende Annahme, dass die naszenten $NaCl^*$ -Moleküle, wie ein gewöhnliches Gas, im Rohrquerschnitt gleichmässig verteilt sind.

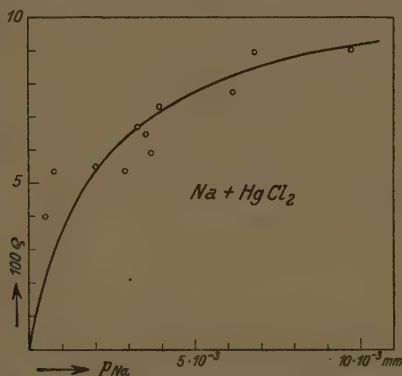


Fig. 1. Abhängigkeit der Lichtausbeute (q) vom Partialdruck (p_{Na}) des Natriumdampfes.

Bezeichnen wir die mittlere Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül des $NaCl^*$ -Gases beim nächsten Stoss die Wand trifft, mit γ , so beträgt die mittlere Wahrscheinlichkeit dafür, dass es beim nächsten Stoss auf ein Na -Atom stösst, $1 - \gamma$. Und es ist

$$\frac{1 - \gamma}{\gamma} = k p_1, \quad (1)$$

($k = \text{konst}$, $p_1 = \text{Natriumdruck}$). Indem wir diese Beziehung auf die in unserem Rohr entstehenden $NaCl^*$ -Moleküle übertragen, können wir die Abhängigkeit der Lichtausbeute vom Na -Druck berechnen.

Die Grösse von k ergibt sich, indem man $\frac{1 - \gamma}{\gamma}$ für $p_1 = 1 \text{ Bar}$ ausrechnet. Es ist

$$k = \left(\frac{1 - \gamma}{\gamma} \right)_{p_1 = 1} = \frac{q \cdot Z}{o \bar{c}} \quad (2)$$

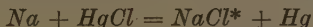
4

worin q der Rohrquerschnitt ist, Z die Anzahl Stösse, die ein $NaCl^*$ -Molekül in der Zeiteinheit in einem Na -Dampf von 1 Bar erleidet, o die Fläche der Längeneinheit des Rohres und \bar{c} die mittlere Geschwindigkeit der $NaCl^*$ -Moleküle bedeutet. Indem wir den $NaCl^*$ -Molekülen zunächst einen normalen Stossquerschnitt beilegen, erhalten wir $Z = 3.7 \cdot 10^3$, es beträgt ferner $q = 5.7$; $o = 8.5$; $\bar{c} = 5.2 \cdot 10^4$. Hiernach ist $k = 0.19$.

Nun ist die Lichtmenge l , die aus einem Querschnitt (pro Längeneinheit) pro sec emittiert wird

$$l = u_2 (1 - \gamma) c,$$

worin u_2 der sekundäre Umsatz pro Sekunde und c die „wahre Lichtausbeute“ ist, indem es die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass ein naszendes $NaCl^*$ -Molekül, das in der Sekundärreaktion:



entsteht, bei Auftreffen gegen ein Na -Atom dieses anregt.

Führt man die Lichtausbeute $\frac{l}{u_2} = \varrho$ ein, so wird aus (1) und (3):

$$\varrho = c \frac{kp_1}{1 + kp_1}.$$

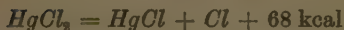
Indem man diese Gleichung mit den Messungen vergleicht, findet man die in Fig. 1 eingetragene, mit den Messungen hinreichend übereinstimmende Kurve, die mit den Konstanten $c = 0.11$ und $k = 0.36$ berechnet ist. Der Umstand, dass k aus der gemessenen Kurve etwa doppelt so gross herauskommt, als aus Gleichung (2), bedeutet, dass dem Stossquerschnitt der $NaCl^*$ -Moleküle bei Stössen mit Na -Atomen etwa der doppelte Wert des gastheoretischen Betrages zukommt.

Bezüglich der „wahren Lichtausbeute“ c sei bemerkt, dass dieser Wert in Wirklichkeit vielleicht etwas grösser ist, da doch Anzeichen dafür vorhanden sind, dass auch eine Wandreaktion mitspielt. Man findet nämlich, dass das Licht zu Beginn der Versuche etwas ansteigt, bis sich die Wand mit $NaCl$ bedeckt hat.

Es ist auffällig, dass die wahre Lichtausbeute c hier so viel kleiner ist, als bei den bisher studierten Reaktionen (es war für die Cl_2 -Flamme $c = 0.7$ bis 1.0 ; für die J_2 -Flamme $c = 0.3$ bis 0.5). Die energetischen Verhältnisse liefern für die Erklärung dieses Umstandes einige Anhaltspunkte. Aus den optischen Dissoziationsversuchen von TERENIN¹⁾ folgt²⁾ für die Dissoziationswärmen:

1) A. TERENIN, Z. Physik 44, 713. 1927.

2) Vgl. Mitteilung III, S. 31.



und



Wir haben daher nach unserem Reaktionsschema:

Primärreaktion:



Sekundärreaktion:



Es besteht also über die Anregungsenergie der *D*-Linien (48.3 kcal) ein Energieüberschuss von nur 4.7 kcal. Es könnte die Wärmetönung und damit der Überschuss sogar noch etwas kleiner sein. Da aber auch bei der Reaktion



der Energieüberschuss nur sehr gering ist, ist zu vermuten, dass auch der Umstand eine Rolle spielt, dass hier das schwere *Hg*-Atom aus Impulsgründen mehr Energie wegnimmt, als dort das leichte *Na*-Atom.

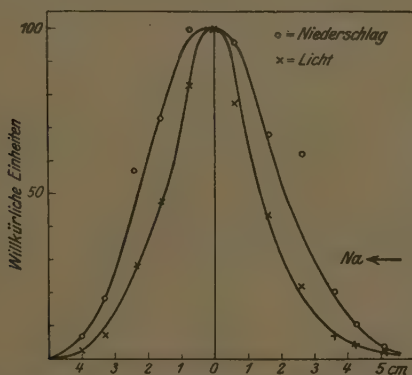


Fig. 2. Verteilung von Licht und Niederschlag der Düsenflamme von $\text{Na} + \text{HgCl}_2$.
(Siehe zum Vergleich Fig. 1 in Mitteilung III und Fig. 2 in Mitteilung IV.)

Eine besonders scharfe Gegenüberstellung der Reaktionen vom Typus II gegenüber denen vom Typus I bietet die Verteilung von Licht und Niederschlag der Düsenflamme, wie man sie für die HgCl_2 -Flamme an dem in Fig. 2 gezeigten Versuchsbeispiel sieht. Es erweist sich, dass die Lichtkurve hier schmäler ist, als die Niederschlagskurve. Da wir aus energetischen Gründen (siehe oben) zur Annahme gezwungen sind, dass auch hier die Sekundärreaktion das Licht anregt,

so können wir den breiteren Verlauf der Niederschlagskurve (die an sich nicht breiter ist, als bei der Düsenflamme von Cl_2) nur als eine Wirkung des „Streuereffekts“ betrachten, indem die $NaCl$ -Moleküle sich längs einer breiteren Zone niederschlagen, als in der sie entstehen.

Es bleibt aber bestehen, dass die lichtenanregende Sekundärreaktion hier nicht langsamer verläuft als die Primärreaktion, so dass sie praktisch mit dieser räumlich zusammenfällt. Aus dem Verlauf der Lichtkurve ergibt sich (aus 4 Versuchen) auf ähnliche Weise, wie in der III. Mitteilung, für die Geschwindigkeit der Sekundärreaktion die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_2 = 1 \cdot 10^{-7}.$$

Der wahre Wert muss etwas höher liegen, weil auch die Lichtkurve durch die Lichtzerstreuung am Niederschlag verbreitert ist.

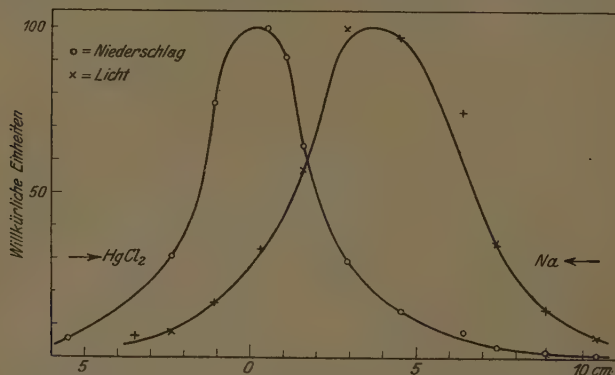


Fig. 3. Verteilung von Licht und Niederschlag einer düsenlosen Flamme von $Na + HgCl_2$.

Aus Versuchen, die in ähnlicher Weise wie in der I. Mitteilung ohne Düse durchgeführt worden sind, ergibt sich für die Geschwindigkeit der Primärreaktion:

$$k_1 = 1.5 \cdot 10^{-6}.$$

Bei diesen ohne Düse brennenden $HgCl_2$ -Flammen findet man wiederum, wie bei Cl_2 und J_2 , dass das Lichtmaximum gegen das Niederschlagsmaximum nach jener Seite zu verlagert ist, von der das Na zuströmt (Fig. 3). Das entspricht dem Umstand, dass die Lichtausbeute vom Na -Druck abhängt. Indem man für diese Abhängigkeit

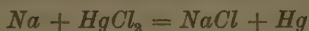
die in Fig. 1 begründete Funktion einsetzt, lässt sich die Verschiebung des Maximums auch quantitativ erklären. Wir sehen von der Wiedergabe dieser etwas umständlichen Rechnung ab.

Zusammenfassung.

1. Gemäss der Merkmale der Reaktion vom Typus II ist bei der Düsenflamme von $Na + HgCl_2$ die Lichtkurve nicht breiter (aus sekundären Gründen sogar etwas schmaler) als die Niederschlagskurve.

2. Die Form der Lichtausbeutekurve, die nochmals aufgenommen wurde, entspricht ebenfalls dem Typus II. Sie lässt sich auch quantitativ deuten unter Annahme eines etwa zweifachen Wirkungsquerschnitts für Stösse zwischen naszentem $NaCl$ und Na .

3. Für die Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion



ergibt sich aus Versuchen mit düsenlosen Flammen der Wert

$$k_1 \sim 1.5 \cdot 10^{-6},$$

für die Sekundärreaktion



(aus der Düsenflamme) $k_2 \sim 1 \cdot 10^{-7}$. Die Verlagerung des Lichtmaximums gegen das Niederschlagsmaximum in der düsenlosen Flamme lässt sich aus der Druckabhängigkeit der Lichtausbeute berechnen.

Herrn Prof. M. POLANYI danken wir auch an dieser Stelle für das rege Interesse, das er an unserer Arbeit bekundet hat.

Ultraviolette Absorptionsspektren einfacher Benzolderivate.

Von

F. W. Klingstedt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 6. 28.)

Das Absorptionsspektrum des Acetanilids in Hexan und Äthylalkohol wird im Ultraviolett bis 2060 Å quantitativ gemessen und mit den Spektren des Anilins und der Anilinsalze verglichen. Es wird versucht gewisse ausgeprägte Veränderungen, welche die ultraviolette Absorption des Anilins durch die Salzbildung und die Acetylierung erleidet, auf intramolekulare Polaritätsunterschiede der betrachteten Verbindungen zurückzuführen. Die mutmasslichen Ursachen des Lösungsmiteleinflusses auf die Struktur des Spektrums werden näher diskutiert.

I. Acetanilid.

Das Absorptionsspektrum des Acetanilids in alkoholischer Lösung ist schon früher von mehreren Forschern untersucht worden¹⁾. WALJASCHKO hat das Spektrum am eingehendsten studiert, hat aber wie die übrigen Forscher die ältere, rein qualitative Methode angewendet. Er hat drei Absorptionsbanden, die keine besondere Struktur besitzen, beobachtet und für sie ungefähr folgende Lagen angegeben: $\lambda = 3030, 2740$ und 2380 Å.E. Die selektive Absorption tritt in der Absorptionskurve als ziemlich undeutlich ausgeprägte Wölbungen hervor und besonders in dem langwelligsten Teil des Spektrums verläuft die gegebene Kurve so kontinuierlich, dass es mir als sehr zweifelhaft erscheint, ob man in Anbetracht der Messgenauigkeit tatsächlich mit einem, allerdings ganz schwachen Absorptionsband in diesem Gebiet zu rechnen hat. Über den Kurvenverlauf kann man sich überhaupt kein genaues Bild machen, da die Abhandlung von WALJASCHKO, wie es leider auf diesem Gebiet der Forschung öfters üblich war, kein vollständiges Zahlenmaterial und nur in sehr kleinem Massstabe wiedergegebene Figuren enthält.

Der Verlauf der Absorption wird bekanntlich auch in solchen Fällen, wo keine molekulare Umlagerungen oder Bildung von defi-

¹⁾ BALY, TUCK und MARSDEN, J. Chem. Soc. London **97**, 576. 1910; CRYMBLE, STEWART, WRIGHT und GLENDINNING, J. Chem. Soc. London **99**, 451. 1911; WALJASCHKO und BOLTINOJ, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 2014. 1913; **46**, 1780. 1914.

nierten Molekülverbindungen stattfinden, in mehr oder weniger hohem Grade von dem Lösungsmittel beeinflusst. Es treten Verschiebungen der Absorption auf, wenn man von einem zum anderen Lösungsmittel übergeht, und in manchen Fällen wird die Form und die Struktur der Banden deutlich bis ziemlich stark von gewissen Lösungsmitteln verändert. Zu diesen Lösungsmitteln gehören unter anderem eben die Alkohole. Wie ich früher in bezug auf verschiedene Benzolderivate gezeigt habe, bekommt man in indifferenten Lösungsmitteln, welche, wie das Hexan und Pentan, sehr gesättigter Natur sind und keine merklichen Dipoleigenschaften zeigen, ein Spektrum der gelösten Substanz, welches mit dem Verlauf der Absorption im Dampfe in engstem Zusammenhang steht¹⁾. Diese Spektren, welche als normale Absorptionsspektren der gelösten Substanz bezeichnet wurden, sind in erster Linie untereinander vergleichbar. Auch die Lösungsspektren anderer Stoffe als die der Benzolderivate verhalten sich in ähnlicher Weise, wie sich aus mehreren Untersuchungen der HENRISCHEN Schule ergibt. Um Missverständnissen vorzubeugen, mag es vielleicht nicht überflüssig sein daran zu erinnern, dass mit der Bezeichnung „normal“ selbstverständlich auf keinen energetisch bevorzugten Zustand hingeezielt wird. Das „Normale“ steckt lediglich nur darin, dass die betreffenden Lösungsspektren im Vergleich mit den Dampfspektren die relativ kleinste Störung der für den Dampf charakteristischen Absorption, vor allem mit Rücksicht auf die Intensitätsverteilung, zeigen.

Unlängst ausgeführte, vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf das Absorptionsspektrum haben auch SCHEIBE²⁾ veranlasst, dem Hexan eine gewisse Sonderstellung zuzuerkennen und die Lage des Maximums in diesem Kohlenwasserstoff und in Tetrachlorkohlenstoff vorläufig als „am nächsten der Normallage“ anzusehen. Trotz fehlendem Dipolmoment³⁾ kann zwar das symmetrisch gebaute und gesättigte Kohlenstofftetrachlorid in manchen Fällen einen weit grösseren Lösungsmiteleinfluss auf die Absorption ausüben als die erwähnten Kohlenwasserstoffe. So habe ich gefunden, dass es ausser der Verschiebung des Spektrums auch die schmalen Banden, welche für in Hexan gelöste aromatische Amine wie das Anilin und *p*-Toluidin sehr charakte-

¹⁾ Acta Academiae aboensis, Math. et phys. 3. Åbo, Finnl. 1924; C. r. 174, 812. 1922. ²⁾ SCHEIBE, Ber. 58, 592. 1925. ³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 49, 1676. 1927.

ristisch sind, vollkommen vernichtet. Auch SCHEIBE¹⁾ hat beobachtet, dass dieses Lösungsmittel bisweilen sehr erhebliche Veränderungen des Spektrums veranlassen kann. Zum Vergleich ist also die Absorption in diesem Solvenz unter Umständen ganz ungeeignet.

Um die Einwirkung der Acetylgruppe auf das Absorptionsspektrum des Anilins näher zu bestimmen, wenn diese Gruppe als Substituent in die Aminogruppe eingeführt wird, habe ich zunächst sowohl das normale Spektrum wie die Absorption des Acetanilids in alkoholischer Lösung aufgenommen und bestimmt.

Das normale Absorptionsspektrum.

Das normale Spektrum soll in erster Linie natürlich mit dem entsprechenden Spektrum des Anilins verglichen werden. Ich habe früher dieses Spektrum quantitativ untersucht und dabei gefunden, dass es zwischen dem Sichtbaren und dem Ultravioletten bis zu einer Wellenlänge von $\lambda = 1950 \text{ \AA.E.}$ zwei Gebiete selektiver Absorption enthält²⁾. Das erste Gebiet erstreckt sich von $\lambda = 3060$ bis ungefähr $\lambda = 2630 \text{ \AA.E.}$ und ist durch ein bei $\lambda = 2610 \text{ \AA.E.}$ deutlich hervortretendes Minimum von dem äusseren Gebiet zwischen $\lambda = 2500$ und $\lambda = 2165 \text{ \AA.E.}$ getrennt. Nach einem zweiten Minimum bei $\lambda = 2150$ nimmt die Absorption im äusseren Ultraviolett schnell zu. Im ersten Gebiet sind beim Anilin zehn schmale, fast äquidistante Banden vorhanden, von denen das letzte sehr unscharf ist. Das äussere Gebiet enthält nur ein verhältnismässig breites, symmetrisches und strukturloses Band.

Das normale Spektrum des Acetanilids besitzt, wie aus den Figuren ersichtlich ist, entsprechende Gebiete selektiver Absorption. Im langwelligeren Gebiet, das zwischen $\lambda = 2900$ und 2630 \AA.E. liegt, treten wie beim Anilin schmale Banden hervor, während das äussere Band zwischen $\lambda = 2630$ und 2200 \AA.E. auch hier als einfach erscheint. Die Substitution des Wasserstoffs der Aminogruppe ruft indes verschiedene, stark ausgeprägte Veränderungen des Anilinspektrums hervor.

Die selektive Absorption setzt bei Acetanilid im Vergleich mit Anilin bei bedeutend kürzeren Wellenlängen ein. Wenn man für das erste Gebiet die Verschiebung der nach Rot gelegenen

¹⁾ SCHEIBE, Ber. 59, 2619. 1926.

²⁾ Acta Acad. aboens. loc. cit.

Absorptionskante in ähnlicher Weise berechnet, wie ich es früher getan habe, so findet man als Differenz zwischen $\lambda = 3000$ und 2836 \AA.E. für Anilin \rightarrow Acetanilid¹⁾:

Differenz $\lambda = 164 \text{ \AA.E.}$ $n = 1928 \text{ cm}^{-1}$ $\nu = 58 \text{ sec}^{-1}$.

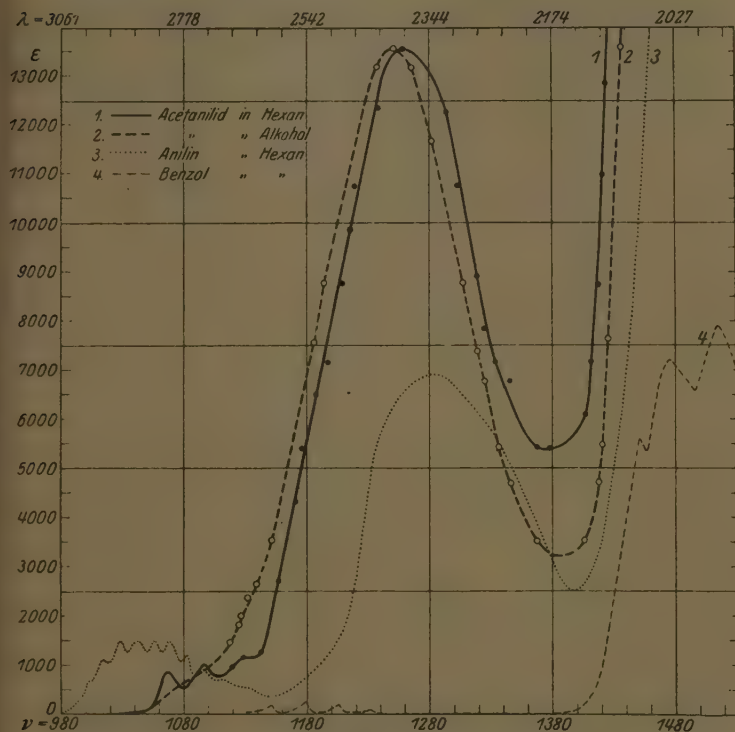


Fig. 1.

¹⁾ Die Wellenlängen (λ) sind durchweg in Angströmeinheiten, die Wellenzahlen ($n = \frac{1}{\lambda}$) in cm^{-1} und die Schwingungszahl ($\nu = \frac{3 \cdot 10^{12}}{\lambda}$) in sec^{-1} ausgedrückt.

Es wäre natürlich richtiger, die Verschiebungen von der Nullstelle des Bandensystems aus zu rechnen. In vorliegendem Falle lässt sich aber dies wie in manchen anderen Fällen, wo Überlagerungen oder andere Umstände die Fixierung dieser Stelle verhindern oder erschweren, nicht gut machen und ich habe deswegen vorgezogen, mit den Verschiebungen der meistens sehr scharf ausgebildeten und steil emporsteigenden Kanten zu rechnen. Aus der Wellenlänge ist die Wärmemenge in cal pro Mol in folgender Weise errechnet: $W = \frac{1}{\lambda} \cdot 28401 \cdot 10^4$ (Z. angew. Chem. **39**, 306. 1926).

Für die mit der Verschiebung der Absorptionsgrenze korrespondierende Energiedifferenz findet man hieraus in cal pro Mol:

$$\begin{array}{ll} \text{Acetanilid} \rightarrow \text{Anilin} & \text{Benzol} \rightarrow \text{Anilin} \\ 100140 - 94670 = 5470 \text{ cal} & 107900 - 94670 = 13230 \text{ cal.} \end{array}$$

Das Acetanilid nimmt somit ungefähr eine Mittelstellung zwischen dem Benzol und dem Anilin ein und steht mit Rücksicht auf die Anregungsgrenze unter den bis jetzt näher untersuchten Monosubstitutionsderivaten des Benzols dem Chlorbenzol¹⁾ am nächsten.

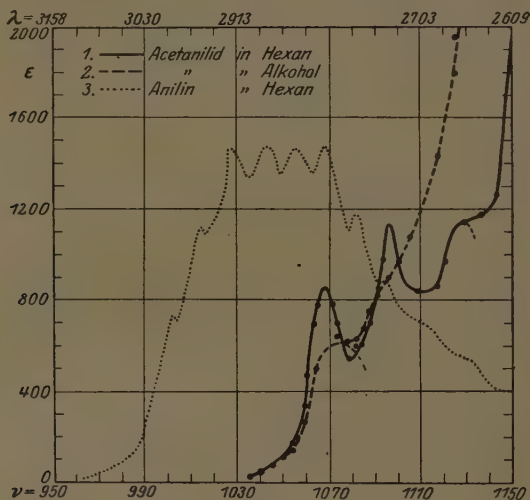


Fig. 2.

Durch die Substitution des Aminowasserstoffs durch die Acetylgruppe wird also die Lockerung derjenigen Bindung, deren Valenzelektronen von der längerwelligen, ultravioletten Strahlung angeregt werden, bedeutend zurückgedrängt. Das betreffende Absorptionsgebiet ist bei dem Benzol und verschiedenen seiner einfacheren Derivate im Normalspektrum durch schmale Teilbanden gekennzeichnet, es kann aber ziemlich wechselnde Lage und Höhe haben. Demzufolge ist es oft bei denjenigen Benzolderivaten, deren Spektrum einige nur kontinuierlich verlaufende Absorptionsgebiete enthält, nicht leicht sicher zu entscheiden, wo das zum Phenylradikal ansehe-

¹⁾ C. A. MUHR, Diss. Zürich 1922, S. 43.

nend gehörende Band steckt. Aus den bisherigen Messungen lässt sich nicht unzweideutig feststellen, an welcher Bindung dasjenige Elektron teilnimmt, welches die mit dem Bandensystem verknüpfte Strahlung absorbiert. SCHEIBE meint, man könne bei der Ähnlichkeit der Spektren von Benzol und Hexamethylbenzol behaupten, dass sowohl das kurzwellige wie das langwellige Band des Benzols „sicher“ den Kohlenstoffbindungen zugehören³⁾. Obwohl man einer solchen Interpretation natürlich eine gewisse Wahrscheinlichkeit beimessen kann, muss doch betont werden, dass die Schlussfolgerung keineswegs voraussetzungslos ist, denn es wird ja dabei angenommen, dass die Anregungsenergie, welche imstande ist ein an der Ringkohlenstoff- CH_3 -Bindung beteiligtes Valenzelektron in eine höherquantige Bahn zu heben, von derjenigen Energiemenge, welche dieselbe Arbeit bezüglich der entsprechenden CH -Bindung zu leisten vermag, so verschieden wäre, dass die dadurch bedingten Absorptionsbanden in verhältnismässig weit getrennten Gebieten der ultravioletten Strahlung verlegt und somit beträchtlichere Unähnlichkeiten der beiden Spektren hervorgerufen würden. Für eine derartige Annahme liegt wohl zur Zeit kein zwingender Grund vor, besonders wenn man in Betracht zieht, dass die selektive Absorption ganz verschiedenartiger Chromophore oft in beinahe demselben Gebiet der kurzwelligen Strahlung liegen kann. Aus der Bandenhöhe, welche von der Übergangshäufigkeit abhängt, lassen sich mangels fester, theoretischer Grundlagen wohl objektiv keine allzu weittragenden Schlüsse ziehen. Kurz, obwohl es empirisch feststeht, dass konstitutiv einander ziemlich nahestehende Verbindungen im allgemeinen mehr oder weniger gleichartige Spektren aufweisen, so kann das Umgekehrte meines Erachtens nicht in so weitem Masse als gültig angesehen werden, dass in der Lage und der Höhe etwa übereinstimmende Banden und eine gewisse, dadurch hervorgerufene, allgemeine Ähnlichkeit des Spektrums immer und unbedingt auf identische Bindungen hinweisen müssen.

Im langwelligen Absorptionsgebiet habe ich zwei schmale Banden nachweisen können. Sie sind durch verhältnismässig tiefe Minima voneinander viel schärfer getrennt als die entsprechenden Kleinbanden des Anilins und lassen unzweifelhaft erkennen, dass das zugehörige Dampfspektrum des Anilids von demjenigen des Anilins ziemlich verschieden aufgebaut sein muss. Aus der Absorptionskurve ist aber

³⁾ Ber. 59, 2621. 1926.

noch sehr gut ersichtlich, dass nur ein Teil derjenigen Banden, die gemäss der heutigen Theorie von den Schwingungen der Atome oder Atomgruppen abhängig sind, zum Vorschein kommen, weil das innere Absorptionsgebiet von dem äusseren, breiten und starken Band überlagert wird. An derjenigen Stelle, wo die Überlagerung ansetzt, sieht man deutlich die Spuren eines dritten Bandes, dessen Maximum jedoch nicht genau bestimmt werden kann. Solche Überlagerungen sind ja häufig auftretende Erscheinungen; auf sie wird bei den Beschreibungen und dem Vergleich verschiedener Spektren oft nicht genug Rücksicht genommen.

Über die Lagen der Maxima, über die Frequenz und die Intensität¹⁾ der Kleinbanden gibt die untenstehende Tabelle eine Übersicht:

Acetanilid.			
λ	n	ν	ε
2808	35613	1068	860
2736	36559	1096	1140
[2662]	37558	1127	[1140]

$$\Delta n = 946 \text{ cm}^{-1}$$

Anilin.			
λ	n	ν	ε
2991	33425	1003	710
2959	33788	1014	1110
2918	34262	1028	1470
2877	34751	1043	1470
2840	35203	1056	1470
2808	35604	1068	1470
2772	36067	1082	1170
2740	36488	1095	880
2704	36973	1109	710
2655	37657	1130	550

$$\Delta n = 450 \text{ cm}^{-1}$$

Die Hauptfrequenz (α) der Kernschwingungen, welche bei Anilin wahrscheinlich 450 cm^{-1} ausmacht, ist beim Anilid augenscheinlich auf 950 cm^{-1} gestiegen und erreicht damit der Grössenordnung nach einen Wert, welcher für mehrere andere Monoderivate, die im Dampfzustande genau untersucht worden sind²⁾, charakteristisch ist:

Benzol $\alpha = 921.7$ und 924 cm^{-1} Fluorbenzol $\alpha = 922 \text{ cm}^{-1}$,

Toluol $\alpha = 932.5 \text{ cm}^{-1}$ Chlorbenzol $\alpha = 963.7 \text{ „}$.

Für in Hexan gelöstes Toluol und Brombenzol habe ich wieder $\alpha = 943$ und 965 cm^{-1} gefunden.

¹⁾ Der molekulare Absorptionskoeffizient (ε) ist durch die Beziehung $J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}$ definiert und wurde aus der Gleichung $\varepsilon = \frac{n}{c \cdot d} \log \frac{t_1}{t}$ berechnet. Die Anzahl Mole im Liter sind mit c , die Schichtdicke in Zentimeter mit d , die Belichtungszeit der Lösung bzw. des Lösungsmittels in Sekunden mit t_1 und t bezeichnet. Die Konstante n ist gleich 0.9. ²⁾ Vgl. V. HENRI, Structure des molécules, Paris 1925.

Mit welchen Kernschwingungen diese wenig wechselnde Frequenz zusammenhängen mag, hat man vorläufig nicht einmal bei dem Benzol, dessen Absorptions- und Emissionsspektren der verschiedenen Aggregatzustände schon vielseitig untersucht worden sind, einigermaßen sicher angeben können. Ob das betreffende Schwingungsquant sich auf den erregten oder unerregten Zustand bezieht, ist wie KRONENBERGER und PETER PRINGSHEIM¹⁾ gezeigt haben, auch nicht gut zu entscheiden. V. HENRI²⁾, der ursprünglich diese Frequenz der C_3H_3 -Gruppe zuteilte, nimmt später an, sie sei für die CH -Gruppe charakteristisch. Ob sie von dieser Gruppe tatsächlich herrührt oder nicht, sollte man prinzipiell aus den Spektren der vollständig substituierten Benzolderivate schliessen können, wenn die Schwingungszustände bei diesen Stoffen derselben Art wie beim Benzol wären. Leider sind die spektralen Eigenschaften solcher Verbindungen bis jetzt fast unbekannt geblieben; aus dem Absorptionsspektrum des Hexamethylbenzols kann man in dieser Hinsicht keine Schlüsse ziehen, da dessen selektive Absorption im Ultraviolett den bisherigen Beobachtungen gemäss nur aus kontinuierlich verlaufenden, breiten Banden besteht.

Die Intensität des Bandensystems ist beim Anilid im Verhältnis zum Anilin etwas gesunken. Während der molekulare Extinktionskoeffizient bei diesem im Maximum den Wert $\epsilon = 1470$ erreicht, ist bei jenem, so weit man es nun bestimmen kann, $\epsilon = 1145$. Die Häufigkeit der Elektronenübergänge scheint demnach beim Anilid etwas abgenommen zu haben und der Bruchteil der anregbaren Molekel im Verhältnis zum Anilin um rund ein Fünftel vermindert worden zu sein.

Die aus der Verschiebung nach höheren Schwingungszahlen angezeigte Verfestigung gewisser Bindungen im Phenylradikal, welche eine Folge der Substitution des Wasserstoffatoms durch die Acetylgruppe ist, kann man natürlich in Anbetracht der vielartigen Valenzvorstellungen auf verschiedene Weise zu erklären versuchen. Es liegt am nächsten, die von der Acylierung verursachte Schwächung des Lockerungsgrades oder der sogenannten auxochromen Funktion des Stickstoffs³⁾ mit derjenigen zu vergleichen, welche in noch viel höherem Grade bei der Salzbildung der aromatischen Amine stattfindet.

¹⁾ PETER PRINGSHEIM, Z. Physik 40, 75. 1926.
Rad., Serie 6. 3, 200. 1922. Structure des molécules, S. 111.
Die Valenzlehre, S. 484. Stuttgart 1911.

²⁾ V. HENRI, J. Phys.

³⁾ Vgl. H. KAUFFMAN,

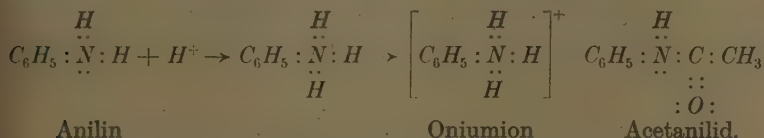
Bekanntlich ruft die Salzbildung, wie die bis jetzt ausgeführten, allerdings nur qualitativen Messungen erkennen lassen, wenigstens in zwei Richtungen bemerkenswerte Veränderungen der Absorption hervor. Erstens tritt eine beträchtliche Verschiebung des Spektrums nach kürzeren Wellenlängen ein. Bei dem gelösten Anilinhydrochlorid und Anilinsulfat liegt die Grenze der Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht bei etwa $\lambda = 2665 \text{ \AA. E.}^1$). Das langwelligere Absorptionsgebiet, welches mehrere Teilbanden enthält, erstreckt sich bis zum $\lambda = 2350$ und stimmt bezüglich der Lage und des Umfangs somit fast vollständig mit dem entsprechenden Teil des Benzolspektrums überein. Zweitens sinkt die Intensität der selektiven Absorption in dem betreffenden Gebiet sehr stark und erreicht, so weit man aus den vorliegenden Messungen urteilen kann, kaum den Betrag der stärkeren Banden des flüssigen Benzols. Über die Periodizität im Bandensystem können die bis jetzt ziemlich unvollständigen Messungen leider keinen Aufschluss geben²⁾.

Diese Feststellungen sind an sauren, wässrigen Lösungen gemacht worden. Da man über den Lösungsmiteleinfluss in diesem Falle nichts Näheres weiss, muss ja ein Vergleich etwas unsicher ausfallen, doch kann man hier sicher annehmen, dass dieser Einfluss nicht so wesentliche Veränderungen der Absorption hervorrufen kann, wie sie für mehrere aromatische Amine festgestellt worden ist. Man kann vielmehr daran festhalten, dass die Salzbildung, welche auf die koordinative Vervollständigung des Stickstoffatoms hinausläuft, von den eben erwähnten spektralen Veränderungen prinzipiell gekennzeichnet ist. Vom Anilin aus gehen somit diese Veränderungen der Lage und der Intensität in derselben Richtung bei den arylsubstituierten Ammoniumsalzen wie bei dem Anilid, nur treten sie bei den Salzen ungemein viel schärfer hervor.

Man wird in erster Linie geneigt sein, die übereinstimmenden Veränderungen des Anilinspektrums, welche durch den obigen Vergleich klar zum Vorschein kommen, auf gleichartige Ursachen zu beziehen. Wenn das Anilin in ein Oniumsalz übergeht, wobei das Stickstoffatom seine maximale Koordinationszahl erreicht, so kann diese Reaktion nach der Oktetttheorie bekanntlich als eine Anlagerung des

¹⁾ BALY und COLLIE, J. Chem. Soc. London 87, 1332. 1905. WALJASCHKO, a. a. O. ²⁾ Genaue quantitative Untersuchungen über die ultraviolette Absorption der alkyl- und arylsubstituierten Ammoniumsalze sollen demnächst ausgeführt werden.

Protons an das einsame Elektronenpaar des Zentralatoms aufgefasst werden. Das Stickstoffatom bekommt dadurch eine positive Ladung¹⁾ und das positive Ion zeigt bezüglich seiner selektiven Absorption die erwähnten Unterschiede von der unpolar gebauten Aminoverbindung.



Wenn ein Wasserstoffatom im Anilin durch die Acetylgruppe ersetzt wird, entsteht eine Verbindung, in der das Stickstoff- und Sauerstoffatom zwar vollständige Oktetts, aber noch einsame Elektronenpaare haben und koordinativ unvollständig sind. Hier kann das Stickstoffatom durch eine mehr oder weniger ausgeprägte Unsymmetrie der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle eventuell positiv werden. Zieht man den negativen Charakter der Phenylgruppe und des Sauerstoffs in Betracht und beachtet man zudem, dass wir unter einem negativen Element oder Radikal ein solches zu verstehen haben, das die Elektronenpaare der äusseren Schalen aller Nachbaratome zu sich herüber zu ziehen trachtet²⁾, so kommt man in vorliegendem Fall bei Anwendung der Theorie über die induzierte Polarität zu der Schlussfolgerung, dass hier durch die Polarisierung ein Stickstoffatom positiver Natur geschaffen werden kann. Nach der englischen Schule, die sich in der letzten Zeit mit der Frage der polaren Natur verschiedener organischer Verbindungen beschäftigt hat und den Polaritätsbegriff näher zu präzisieren versucht, handelt es sich hier, kurz referiert³⁾, um folgendes: „The directing influence of the acylamido-group is to be attributed to the tendency of the nitrogen atom to act as an electron source, as modified by a betaine-like electronic conjugation with the oxygen of the carbonyl group. Both these processes result in the acquirement of a positiv charge by the nitrogen atom.“ Durch diesen doppelten Einfluss kann einerseits das Stickstoffatom im Anilid offenbar einen relativ genommen

¹⁾ Vgl. z. B. WILLIAM A. NOYES, Z. physikal. Chem. **130**, 323. 1927. ²⁾ G. N.

LEWIS, Die Valenz u. d. Bau d. Atome und Moleküle, S. 82. Braunschweig 1927.

³⁾ ALLAN, OXFORD, R. ROBINSON und SMITH, J. Chem. Soc. London **129**, 403. 1926. HOLMES und INGOLD, J. Chem. Soc. London **129**, 1305. 1926. C. K. und E. H. INGOLD, J. Chem. Soc. London **129**, 1310. 1926. ORTON und BRADFELD, J. Chem. Soc. London **131**, 986. 1927.

höheren Grad von Positivität erreichen als im Anilin, wo nur das negative Phenylradikal auf die Elektronenhülle des Stickstoffatoms deformierend wirkt. Diese Positivität kann andererseits weder im Anilin noch im Anilid bei weitem so beträchtlich werden wie in dem Oniumsalz. Wenn der Lockerungsgrad des Elektronengebäus des Phenyls und damit die Frequenz des absorbierten Lichts mit der mehr oder weniger ausgeprägten polaren Natur des mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoffatoms zusammenhängt, so ist eben eine so abgestufte Verschiebung der selektiven Absorption zu erwarten, wie sie für die betreffenden Verbindungen festgestellt worden ist.

Welchen Grad von Unsymmetrie die Ladungsverteilung erreichen mag, ob hier nur mit einer merklichen Deformation der Elektronenhüllen zu rechnen ist oder ob sogar ein Elektronenübergang von einem Atom zum anderen, also eine wahre intramolekulare Ionisation in Frage kommen könnte, darüber mögen die Ansichten auseinandergehen können¹⁾. Bei der Unbestimmtheit, die unsere Auffassung über die Art der unitarischen Valenz oder „nicht-polaren“ Bindung immer noch kennzeichnet²⁾, wird die Vorstellung über das Wesen der entstandenen Polarität natürlich sehr davon abhängen, welche valenztheoretischen Begriffe man anzuwenden vorzieht. Stellt man sich auf den Standpunkt der strengen Oktetttheorie und umfasst man noch dazu für den Benzolring die Formel mit Dreielektronenbindung³⁾, so wird man die innermolekularen, elektrischen Gegensätze nur als die Folge einer Verzerrung gewisser Elektronenbahnen betrachten können.

Die Theorie der wechselnden induzierten Polarität schreibt ja eigentlich nicht vor, dass die Moleküle organischer, sich in Ionen nichtspaltender Verbindungen, welche unter Umständen derart reagieren, als ob sie einen mehr oder weniger weit ausgebildeten polaren Bau mit oder ohne intramolekularer Ionisation hätten, auch wirklich im Normalzustande, als „resting molecules“, immer eine merkliche Polarisation besitzen müssen⁴⁾. Wenn die Acylamidogruppe bei der Substitution sich so verhält, als ob das Stickstoffatom eine positive Ladung besäße, so ist damit also nicht gesagt, dass diese Polarität eben in dem unaktivierten Molekül einigermassen ausgeprägt vorhanden ist. Die angeführte Deutung des spektralen Verhaltens der Aminoverbin-

¹⁾ LEWIS, a. a. O. S. 68.

²⁾ Vgl. F. LONDON, Z. Physik 46, 455. 1928.

³⁾ Siehe R. MÜLLER, Aufbau d. chem. Verbindungen, S. 71. Stuttgart 1928.

⁴⁾ Vgl. LOWRY, J. Chem. Soc. London 123, 1866. 1923.

dungen ist auch deswegen nicht zwingend, obwohl sie mit der Auffassung der betreffenden Forscher im Einklang gebracht werden kann. Es muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben zu zeigen, inwieweit sie auch anderen Tatsachen gerecht werden kann.

Wenn man annimmt, dass die Lage des langwelligeren Absorptionsgebiets des Anilidspektrums von den in oben erwähnter Weise polarisierten Molekeln abhängt, muss man schliessen, dass wenigstens fast alle, langwelligere Strahlung absorbierende Moleküle sich in diesem Zustande befinden, denn bei grösseren Wellenlängen tritt ja keine oder (gemäss der Angabe von WALJASCHKO) nur eine sehr schwache selektive Absorption ein.

Es mag in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, dass die Säureamide, wie aus verschiedenen Untersuchungen über ihre physikalischen Eigenschaften zu entnehmen ist, in Vergleich mit den Aminen ziemlich stark assoziierte Stoffe sind¹⁾, was auf eine verhältnismässig ausgeprägte polare Natur dieser Stoffe hindeutet.

Eine relativ beträchtliche, unsymmetrische Ladungsverteilung von obenerwähnter Art macht schliesslich auch verständlich, warum das an den Stickstoff gebundene Wasserstoffatom der Acylamido-gruppe, das ziemlich leicht durch Metallatome ersetzt werden kann, bedeutend beweglicher sein muss als in den entsprechenden Aminen.

Das Band im äusseren Ultraviolett ist im Vergleich zu dem entsprechenden, selektiven Absorptionsgebiet bei Anilin merklich nach Rot verschoben und seine Intensität zugleich verdoppelt, was aus folgender Zusammenstellung der Werte im Maximum des Bandes deutlich hervorgeht.

Acetanilid.				Anilin.			
λ	n	ν	ϵ	λ	n	ν	ϵ
2385	41919	1258	13550	2340	42725	1282	6800

Differenz: $\lambda = 45 \text{ \AA.E.}$ $n = 806 \text{ cm}^{-1}$. $\nu = 24 \text{ sec}^{-1}$.

Diese Verschiebung, welche in entgegengesetzter Richtung als diejenige des ersten Gebiets stattgefunden hat, beträgt nicht einmal ganz die Hälfte von der letztgenannten. Das aktivierende Quantum entspricht beim Anilid 119600 und beim Anilin 121400 cal pro Mol. Die Differenz von 1800 cal ist im kurzwelligen Gebiet somit nur ein Drittel derjenigen der langwelligeren.

¹⁾ Siehe H. KAUFFMANN, Beziehungen zwischen phys. Eigensch. u. chem. Konstitution, Stuttgart 1920; vgl. auch W. R. INNES, J. Chem. Soc. London 113, 410, 1918.

Das breite, relativ starke, äussere Band kommt bei einer grossen Anzahl von aromatischen Aminoverbindungen in, soweit man aus den qualitativen Untersuchungen urteilen kann, ungefähr derselben spektralen Lage vor, so z. B. bei den bisher untersuchten Alkylanilinen¹⁾ und einigen alkylierten Toluidinen, bei den Phenylendiaminen und deren Diacetylverbindungen. Bei den Toluidinen habe ich sie quantitativ gemessen²⁾ und dabei folgende Lage und Intensität für das betreffende Band gefunden:

	λ	ν	ϵ
ortho-Toluidin . . .	2331	1287	7000
meta-Toluidin . . .	2370	1266	7000
para-Toluidin . . .	2356	1273	6000

Auf Grund der ungefähren Übereinstimmung in der Lage, Intensität und Art der äusseren Banden wurde in meiner früheren Arbeit die Ansicht vertreten, dass sie zu dem stickstoffhaltigen Substituenten gehören. Man könnte natürlich auch annehmen, dass sie dem bedeutend weiter im Ultraviolett gelegenen Absorptionsgebiet des Benzols entsprechen, trotzdem man bei den aromatischen Aminen, wie bei den meisten anderen Benzolderivaten, keine Zergliederung in Teilbanden beobachten kann. Aus dem zur Zeit vorliegenden Material lässt sich die Frage nach dem Ursprung dieser kurzwelligen Absorptionsbanden nicht gut entscheiden. Es scheint mir jedoch nunmehr wahrscheinlicher, dass man dieses äussere Band doch dem Phenylradikal zuordnen soll, denn es hat sich gezeigt, dass wenn das Spektrum bei einigen Aminen in der Weise modifiziert worden ist, dass im längerwelligen Gebiet nur mehr eine Andeutung selektiver Absorption zu erkennen ist, so verschwindet gleichzeitig auch das kurzwellige Band fast vollständig. Diese Tatsache deutet auf einen näheren Zusammenhang zwischen den beiden Absorptionsgebieten auch bei den Aminoverbindungen hin. Bis weitere Untersuchungen, über die ich später berichten werde, durchgeführt worden sind, mag eine eingehendere Erörterung über die Zuordnung des kurzwelligen

¹⁾ Noch nicht ganz abgeschlossene Untersuchungen über die Absorption des Methyl- und Dimethylanilins haben erwiesen, dass ihre Spektren denjenigen des Anilins sehr ähnlich sind. Sie weichen indes durch eine mässige Rotverschiebung und das Fehlen schmaler Banden im ersten Absorptionsgebiet des normalen Spektrums vom letztgenannten ab. ²⁾ Acta Acad. aboens., a. a. O.

Absorptionsgebiets ausbleiben. Eine befriedigende Vorstellung über den richtigen Sachverhalt kann man übrigens wohl kaum finden, bevor man über die Verhältnisse bei noch weit kleineren Wellenlängen einigermaßen orientiert ist.

Das sehr undeutlich ausgeprägte Band von WALJASCHKO, das bei etwa $\lambda = 3000$ liegen soll, habe ich nicht beobachtet. Dies kann einfach davon abhängen, dass die Lösungen des Anilids in Hexan wegen der Schwerlöslichkeit des Stoffs zu verdünnt gewesen sind.

Das Spektrum der alkoholischen Lösung.

Die Veränderungen des normalen Spektrums, welche durch verschiedene Lösungsmittel veranlasst werden, treten bei mehreren Benzolderivaten besonders im längerwelligen Absorptionsgebiet deutlich hervor, indem die charakteristischen Teilbanden, wie z. B. bei der Benzoesäure, verschwommener werden oder, wie beim Phénol und Anilin, vollständig verschwinden¹⁾.

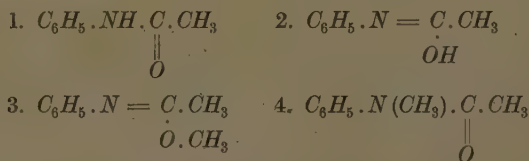
Bei dem Anilid ist die Veränderung, welche durch den Alkohol herbeigeführt wird, prinzipiell von derselben Art wie bei den letztgenannten Stoffen. Da aber das längerwellige Gebiet etwas nach kürzeren Wellenlängen, das kurzwellige wieder ein wenig in entgegengesetzter Richtung verschoben ist, tritt die selektive Absorption der alkoholischen Lösung, wie aus der Kurve (Fig. 2) ersichtlich ist, bei grösseren Wellenlängen in sehr „gestörter“ Form hervor. Nur ein ganz kleines, flaches Band, dessen Maximum bei etwa $\lambda = 2790$, $\nu = 1075$, $\varepsilon = 600$ liegt, konnte bei Anwendung einer kontinuierlichen Lichtquelle beobachtet werden. Das äussere Band ist von dem Lösungsmittel verhältnismässig wenig beeinflusst worden. Eine deutliche, aber ziemlich geringe Verschiebung nach Rot konnte zwar festgestellt werden. Das bei grösseren Frequenzen liegende Minimum ist bedeutend tiefer. In Anbetracht der Messgenauigkeit in diesem Gebiet des Spektrums kann man keinen allzu grossen Wert der Grösse des gefundenen Unterschieds (15 Å.E.) im Maximum der Absorption beimessen.

Über die Ursachen der ziemlich allgemein auftretenden Erscheinung — das Verschwinden der Bandenstruktur, welches oft von einer Veränderung der Intensität und einer Verschiebung

¹⁾ KLINGSTEDT, a. a. O.

des Schwerpunkts begleitet ist — kann man vorläufig nur sehr unbestimmte Vorstellungen haben. Das Verschwinden der Teilbanden hängt nach der heutigen Theorie mit Veränderungen in den Kernschwingungen zusammen. Diese werden durch den Lösungsmiteleinfluss derart gestört, dass sie nicht mehr eine diskontinuierliche Reihe verschiedener Energiezustände durchlaufen. Da diese Schwingungen von der innermolekularen Polarität abhängen, kann somit der Polaritätszustand vom Lösungsmittel merklich verändert werden¹⁾.

Bei dem Anilid ist die Umgestaltung des Spektrums durch den Alkohol anscheinend so gross, dass man geneigt wäre, sie auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen. Bekanntlich kann man von dem Anilid durch Ersatz des Aminowasserstoffs Metallverbindungen erhalten, welche aus ihren Umsetzungen mit Alkylhalogeniden zu schliessen, teils der normalen Amidform (1), teils der Isoamidform (2) entsprechen:



Man könnte sich deshalb vorstellen, dass das tautomer reagierende Anilid in der alkoholischen Lösung hauptsächlich, oder grösstenteils, in der Isoform vorläge und dass somit das beobachtete Spektrum dieser Form des Anilids zukäme. Diese Interpretierung scheint doch kaum möglich zu sein. Einerseits ist nämlich das Spektrum des Anilidomethyläthers (3) in Alkohol nach WALJASCHKOS Untersuchung ziemlich verschieden von dem des Anilids, andererseits findet man bei dem Methylacetanilid (4), wo keine solche Umlagerung in Frage kommen kann, fast ähnliche Verhältnisse wie beim einfachen Anilid.

Nicht nur der hier behandelte Stoff, sondern auch mehrere andere, besonders von V. HENRI und seinen Mitarbeitern eingehender untersuchten Verbindungen zeigen, dass der Lösungsmiteleinfluss oft sehr beträchtliche Veränderungen des normalen Spektrums verursachen kann. In diesem Zusammenhang mag von solchen Stoffen, die einen Benzolkern enthalten, nur das von MENCZEL²⁾ gemessene Phthalsäure-

¹⁾ Vgl. V. HENRI, C. r. 176, 1142; 177, 1037. 1923. ²⁾ MENCZEL, Z. physikal. Chem. 125, 161. 1927.

anhydrid erwähnt werden. Das normale Spektrum des Anhydrids stimmt in den Hauptzügen mit demjenigen der Benzoesäure überein. Die Absorptionskurve der beiden Stoffe enthält im langwelligen Gebiet drei schmale Banden, während die übrigen Gebiete aus ziemlich breiten, tiefen und ungeteilten Banden bestehen. In Alkohol und Wasser hat das Anhydrid dagegen nur ein nicht sehr tiefes, einfaches Band. Überhaupt sind alle die untersuchten Lösungsspektren des Anhydrids einander sehr unähnlich. Von einer Isomerie, welche durch Verschiebung von Wasserstoffatomen oder durch Versetzung von Doppelbindungen zustande käme, kann hier als Ursache der spektralen Verschiedenheiten keine Rede sein.

Es scheint demnach sehr fraglich, ob man in anderen Fällen wie z. B. bei den Phenolen, wo prinzipiell ähnliche spektrale Veränderungen festgestellt worden sind, überhaupt Isomerieerscheinungen der betreffenden Art als Ursache der spektralen Verschiedenheiten betrachten soll. Man wird eher geneigt sein zu versuchen, die Veränderungen, welche mehr oder weniger ausgeprägt auf das Verschwinden der schmalen Teilbanden hinauslaufen, in übereinstimmender Weise zu erklären. Die Veränderungen können ebenso gut durch Bildung von definierten Molekülverbindungen oder Solvaten zwischen dem gelösten Stoff und dem Solvenz oder durch Entstehung von Assoziationsprodukten in gewissen Lösungsmitteln und Konzentrationen erzeugt werden. Sie können vielleicht auch von Elektronenisomerie bedingt sein oder schliesslich ganz allgemein nur durch Zusammenwirken von molekularen Restfeldern bei dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel zustandekommen. Das Tatsachenmaterial ist vorläufig allzu dürftig, um eine einigermaßen sichere Entscheidung in einzelnen Fällen zu erlauben. Es wäre sehr erwünscht, wenn ausgedehntere quantitative Untersuchungen über diese Erscheinungen ausgeführt würden. Man sollte dabei mehr als es bis jetzt üblich war, die spektroskopischen Messungen mit anderen physikalischen und chemischen Untersuchungen verknüpfen, damit man den spektroskopischen Ergebnissen eine vielseitigere Beurteilung widmen könnte. Da wir über die Verhältnisse schon bei den einfachsten organischen Verbindungen ziemlich schlecht unterrichtet sind, können wir selbstverständlich wenig Bestimmtes und Allgültiges über so komplizierte Verbindungen, wie die hier betrachteten, aussagen.

Für die Untersuchung der Absorption wurde die von V. Henri eingeführte photographische Methode in der von mir früher an-

gegebenen Weise benutzt. Die Lage der schmalen Banden und der genaue Verlauf der Absorption im längerwelligen Gebiet konnte nur mit Hilfe des kontinuierlichen Spektrums ermittelt werden.

Als Versuchspräparat wurde reinstes käufliches Acetanilid verwendet. Das Anilid wurde nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei vermindertem Druck (10 mm) destilliert und sodann nochmals aus Wasser, das mit etwas Essigsäure versetzt wurde, umkristallisiert. Das Anilid schmolz bei 115° (korr.).

Zusammenfassung.

Die bisherigen Untersuchungen über die Lichtabsorption der Anilide haben eine sehr mangelhafte und zum Vergleich mit anderen, nahestehenden Benzolderivaten vollkommen unzureichende Kenntnis der ultravioletten Absorption ergeben.

1. Das jetzt quantitativ untersuchte, normale Absorptionsspektrum des Acetanilids besitzt im Ultraviolett wie dasjenige des Anilins zwei Gebiete selektiver Absorption, von denen auch hier das längerwellige zwischen $\lambda = 2900$ und 2630 \AA.E. die bei einfacheren Benzolderivaten häufig auftretenden schmalen Banden enthält. Weil das innere Absorptionsgebiet vom äusseren überlagert wird, konnten nur zwei von diesen Teilbanden genau gemessen werden.

2. Nicht nur das langwellige Bandensystem, sondern auch das äussere breite Band, welches bei mehreren aromatischen Aminoverbindungen nachgewiesen worden ist, scheint dem Phenylradikal zugeordnet werden zu sollen.

3. In alkoholischer Lösung erleidet das Spektrum wie bei den Phenolen und Anilinen eine scharfe Veränderung, welche hauptsächlich auf das Verschwinden der schmalen Teilbanden hinausläuft und eine merkliche Störung der Kernschwingungen anzeigt. Das veränderte Spektrum kann nicht dem isomeren Isoamidform zugeschrieben werden, sondern muss von einem Lösungsmiteleinfluss anderer Art abhängig sein.

4. Die Einführung des Acetyls in die Aminogruppe verursacht einige scharf ausgeprägte Veränderungen des Anilinspektrums. Die selektive Absorption des Anilids setzt bei bedeutend kürzeren Wellenlängen ein. Das längerwellige Absorptionsgebiet wird nach kürzeren, das kurzwellige in entgegengesetzter Richtung verschoben. Die Frequenz der Kernschwingungen steigt von 450 auf etwa 950 cm^{-1} und erreicht somit einen Wert, der für mehrere andere Monoderivate des

Benzols charakteristisch ist. Die Intensität der selektiven Absorption sinkt im längerwelligen Ultraviolett um rund 20 %, wird dagegen im kurzwelligen Gebiet um das Doppelte erhöht.

5. Durch die Acylierung wird die Lockerung gewisser Bindungen in dem mit der Aminogruppe verbundenen Phenylradikal merklich zurückgedrängt. Die Verfestigung erreicht aber bei weitem nicht den Höhegrad, welcher bei der Salzbildung des Amins sich geltend macht.

6. Die Lockerungsabnahme scheint mit der mehr oder weniger ausgeprägten polaren Natur des mit dem Benzolkern verbundenen Stickstoffatoms zusammenzuhängen. Dieses Atom kann durch Unsymmetrie der Ladungsverteilung innerhalb der Molekel einen gewissen Grad von Polarität erhalten, welche bei den Anilinsalzen stärker ausgeprägt sein muss als beim Anilid.

Acetanilid in Pentan. Funkenspektrum.

<i>c</i>	<i>s</i>	λ	ν	<i>c</i>	<i>s</i>	λ	ν
		<i>Fe—Cd</i>				<i>Cu—Cu</i>	
10 ⁻⁴	477.1	2829	1060	10 ⁻⁴	6121	2132	1407
	602.1	2785	1077		6494	2527	1187
	602.1	2768	1084		7157	2506	1197
	699.0	2821	1063		7157	2250	1333
	699.0	2794	1074		7157	2126	1411
	699.0	2762	1086		7349	2123	1413
	778.1	2817	1065		7863	2264	1325
	778.1	2800	1071		8754	2486	1207
	778.1	2756	1089		8754	2117	1417
Max.	858.8	2808	1068		8882	2276	1318
	858.8	2747	1092		9880	2469	1215
	858.8	2685	1117		10735	2462	1219
	979.3	2743	1094		10735	2303	1303
	979.3	2728	1100		11000	2112	1421
	979.3	2679	1120		12270	2321	1293
Max.	1144	2736	1096		12860	2108	1423
	1144	2658	1129		12860	2425	1237
	1176	2642	1136		13550	2105	1425
	1258	2626	1143	Max.	13550	2385	1258
	2709	2593	1157		17510	2094	1433
	4294	2563	1171		18060	2088	1437
	5419	2550	1176		21470	2079	1443
	5419	2195	1367		28630	2063	1454
	5419	2179	1377				

Acetanilid in Pentan.

Kontinuierliche Lichtquelle. $d = 200$ mm, $c = 10^{-4}$, $t = 180''$.

λ	ν	mm	Δi	$\varepsilon = \Delta i \cdot 81.34$
2899	1035	112	0.3	25
2885	1040	111	0.6	49
2871	1045	110	1.0	81
2858	1050	109	1.3	105
2846	1054	108	2.2	180
2833	1059	107	4.2	340
Max. 2808	1068	105	10.0	810
2796	1073	104	7.65	620?
2784	1078	103	6.7	545
2772	1082	102	7.4	600
2761	1087	101	8.7	710
2749	1091	100	10.45	850
Max. 2738	1096	99	11.2	910
2727	1100	98	10.7	870?
2705	1109	96	10.3	840
2684	1118	94	10.35	840

Acetanilid in Alkohol. Funkenspektrum.

c	ε	λ	ν
<i>Fe - Cd</i>			
10^{-1}	2.709	2937	1021
	4.294	2927	1025
	7.003	2911	1031
		2851	1052
10^{-2}	135.4	2842	1056
	203.2	2784	1078
10^{-3}	612.1	2715	1105
	1084	2685	1117
	1431	2667	1125
	1806	2664	1126
	1960	2651	1132
	2338	2631	1140
	2625	2604	1152
	3502	2195	1367
	3502	2135	1405
	4669	2229	1346
	4669	2117	1417
	5419	2247	1335
	5419	2112	1421
	6773	2264	1325
10^{-4}	7349	2276	1318
	7349	2529	1186
	8754	2515	1193
	8754	2294	1308
	11670	2340	1282
	13130	2425	1237
	13130	2370	1266
	Max. 13540	2400	1250
	13540	2088	1437
	17510	2079	1443

Acetanilid in Alkohol.

Kontinuierliche Lichtquelle. $d = 15$ mm, $c = 10^{-3}$, $t = 30''$.

λ	ν	mm	Δi	$\varepsilon = \Delta i \cdot 1249$
2846	1054	108	1.2	150
2833	1059	107	2.2	275
2820	1064	106	4.0	500
2808	1068	105	4.8	600
2796	1073	104	4.8	600
2784	1078	103	4.9	612
2772	1082	102	5.0	625
2766	1085	101.5	5.45	680
2761	1087	101	6.0	750
2749	1091	100	6.6	825
2738	1096	99	7.3	910

Über die elektrische Symmetrie des Molekülbaus von Methanabkömmlingen.

Von

L. Ebert, R. Eisenschitz und H. v. Hartel.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikal. u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 28.)

Die Methodik zur Symmetriestimmung von Molekülen in Dämpfen oder verdünnten Lösungen wird erörtert. Die Molekularpolarisation von Molekülen Ca_4 in verdünnter Lösung in Benzol und CCl_4 wird gemessen; es handelt sich um Derivate der drei Stammsubstanzen $C(OH)_4$, $C(CH_2OH)_4$, $C(COOH)_4$. Der Vergleich mit der Molekularpolarisation derselben Stoffe im festen Zustand führt zu dem Schlusse, dass eine Anzahl der untersuchten Moleküle ein festes Dipolmoment besitzt. Dieser Befund bildet eine Bestätigung der Theorie von WEISSENBERG, wonach die Formen der Moleküle Ca_4 grundsätzlich eine grössere Mannigfaltigkeit aufweisen, als es die Modelle der klassischen Stereochemie voraussehen lassen.

I.

Die neuere Entwicklung der Physik hat eine Anzahl von Methoden geschaffen, aus denen unmittelbare Aussagen über die Symmetrie des Aufbaues eines einzelnen Moleküles gefolgert werden können und zwar für den kristallisierten Zustand wie für die amorphen Formen.

Besonders eindrucksvoll sind die Erfolge der Untersuchungen des Kristallbaues, da man unter günstigen Umständen bekanntlich in der Lage ist über die Symmetrie von Kristallmolekülen genaue Angaben zu machen. Wieweit solche Erkenntnisse von Bedeutung für die Beurteilung des Molekülbaues der gleichen Stoffe auch in den amorphen Zuständen sind, ist neuerdings besonders von REIS¹⁾ und WEISSENBERG²⁾ besprochen worden. Das chemische Interesse knüpft sich ja hauptsächlich an die Frage nach dem Bau der Moleküle in Dampf und Lösung, wo die Versuche vorgenommen wurden, welche der Chemie zur Festlegung der Konstitution und der Konfiguration der Moleküle gedient haben.

Es ist in diesem Sinne eine wichtige Aufgabe den Bau der freien Moleküle durch rein physikalische Beobachtungen aufzuklären, welche

¹⁾ A. REIS, Z. Physik 1, 204, 294, 299. 1920. Z. Elektrochem. 26, 408. 1920. Ber. 59, 1544. 1926. ²⁾ K. WEISSENBERG, Ber. 59, 1526, 1528. 1926.

an den amorphen Zuständen selbst angestellt werden können und Aussagen über die Symmetrie des Molekülbaues der in Dampf, Lösung oder in der Schmelze anwesenden Moleküle gestatten.

Man kann diese Aufgabe mit mehreren unabhängigen physikalischen Methoden bearbeiten, welche etwa den verschiedenen physikalischen Methoden vergleichbar sind, die zur Erforschung der Symmetrie makroskopischer Kristalle zur Verfügung stehen. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Analogie der Versuchsmethoden in beiden Fällen.

Tabelle 1. Übersicht über die physikalischen Methoden zur Symmetriestimmung einzelner Moleküle.

Symmetriemerkmal	des Moleküls (oder Kristalls)	wird erkannt an:
1. Optische Anisotropie .	{ eines Moleküls eines Kristalls	Depolarisation von Tyndall-Licht Doppelbrechung
2. Elektrische Polarität .	{ eines Moleküls eines Kristalls	Existenz eines festen Momentes Pyroelektrizität
3. Enantiomorphie	{ eines Moleküls eines Kristalls	Drehung der Polarisationssebene des Lichtes

Diese Tabelle enthält wesentlich nur Eigenschaften, welche das Verhalten eines Moleküls gegenüber elektromagnetischen Feldern kennzeichnen und ist offenbar in anderer Richtung noch erweiterungsfähig.

Die im folgenden mitgeteilten Messungen bilden eine Anwendung der zweitgenannten Methode auf gelöste Moleküle der Formel C_{α_4} .

Wie allgemein bekannt, ist die letzte der in Tabelle 1 angeführten Methoden — die Beobachtung der optischen Aktivität — historisch zuerst fruchtbar geworden und spielt bereits seit Jahrzehnten eine so wichtige Rolle bei der Frage nach der Symmetrie des Molekülbaus, dass hierüber nähere Ausführungen unnötig sind. Es muss aber darauf verwiesen werden, dass die beiden anderen Methoden heute in der Sicherheit ihrer Begründung nicht hinter dieser bereits klassisch gewordenen Methode zurückstehen und dass daher ihren Aussagen grundsätzlich eine gleichgeordnete Bedeutung zuerkannt werden muss.

Die in unserer Tabelle erstgenannte Methode, deren physikalische Theorie und Technik besonders von LORD RAYLEIGH, CABANNES.

GANS, MARTIN, RAMAN entwickelt wurden¹⁾ und deren Ergebnisse in rascher Vermehrung begriffen sind, entscheidet folgende Frage: Ist die Wirkungsfläche, durch welche ein Molekül in optischen Versuchen ersetzt gedacht werden kann, in erster Näherung eine Kugel oder ein Ellipsoid? (Es bleibt allerdings die genauere Frage unentschieden, ob es sich um eine Isotropie bzw. Anisotropie der Gestalt oder des Brechungsvermögens handelt.) Die Zuordnung eines Moleküls in eines der beiden Gebiete, welche oben gekennzeichnet sind, kann heute bereits mit bemerkenswerter Empfindlichkeit vollzogen werden. Für die in dieser Arbeit wesentlich wichtigen Methanabkömmlinge $C\alpha_4$ mit vier gleichen Gruppen sei auf zwei wichtige neue Befunde an CH_4 ²⁾ und CCl_4 ³⁾ hingewiesen. Hiernach zeigen beide Stoffe im Gaszustand eine merkliche Anisotropie des Moleküls, die zwar bei CCl_4 klein ist, aber bei CH_4 wesentlich über die Fehler der Versuche hinausgeht.

Auch die zweite Methode — Feststellung der elektrischen Polarität eines Moleküls — umfasst bereits ein umfangreiches Gebiet. Seitdem DEBYE 1912 die LANGEVINSche Theorie des Paramagnetismus von Gasen auf die Theorie der dielektrischen Orientierungspolarisation übertragen hat, ist eine Anzahl von Methoden zur Beantwortung der Frage angegeben worden, ob ein Molekül ein festes Dipolmoment hat bzw. wie gross das Moment ist. Es sei im voraus betont, dass die gebräuchliche Methodik tatsächlich ein festes Moment, d. h. den polaren Bau des ungestörten Moleküls zu beweisen gestattet und nicht auf eine solche Polarität hindeutet, welche erst im Versuche, z. B. durch angelegte elektrische Felder, entsteht. Dass eine sachgemässe Analyse der dielektrischen Polarisation im Sinne der DEBYESchen Ansichten für die Erkenntnis des Molekülbaus wesentliche Aufklärung bringen kann, ist — nach einzelnen früheren Anregungen und Versuchen⁴⁾ kritisch zusammenfassend gezeigt und an einer Anzahl bestimmter chemischer Stoffe belegt worden⁵⁾. In der Folge ist die Abschätzung und Bestimmung von Dipolmomenten in

¹⁾ Eine Zusammenstellung der Theorie und Ergebnisse verdankt man R. GANS, Handb. d. Experimentalphysik 19, 383ff. Leipzig 1928. ²⁾ J. CABANNES und J. GAUZIT, J. Phys. Rad. (6), 6, 182. 1925. ³⁾ R. RAO, Ind. Journ. of Phys. 2, 85. 1926. J. CABANNES und J. GRANIER, C. r. 182, 886. 1926. ⁴⁾ A. REIS Z. Elektrochem. 26, 408. 1920. R. FÜTTE, Ann. Phys. 70, 1. 1923. O. BLÜH, Z. physikal. Chem. 106, 341. 1923. ⁵⁾ L. EBERT, Z. physikal. Chem. 113, 1. 1924; 114, 430. 1925. Siehe auch CH. P. SMYTH, Amer. Soc. 46, 2151. 1924.

wachsender Zahl zur Beurteilung einzelner chemischer Fragen herangezogen worden. Es seien genannt: die Struktur von Benzolabkömmlingen [K. HÖJENDAHL¹⁾, J. ERRERA²⁾, J. W. WILLIAMS³⁾]; von Cis- und Transderivaten des Äthylens [J. ERRERA⁴⁾]; die Ionisierung von Elektrolyten [L. EBERT⁵⁾].

Diese Ergebnisse enthielten keinen Widerspruch gegen die Ansichten der klassischen Stereochemie, soweit sich aus ihren Modellen die Moleküle als polar gebaut ableiten lassen. Im Gegenteil wurde in allen Fällen eine qualitative Übereinstimmung mit ihren Voraussagen festgestellt. Bei den Benzolderivaten fand sich z. B. eine ungefähre Additivität der Beiträge einzelner Gruppen, insbesondere für einige Parabenzolderivate mit zwei gleichen Gruppen ein sehr kleiner Wert des Momentes (K. HÖJENDAHL, loc. cit.; J. ERRERA, C. R. 182, loc. cit.); ebenso hatte bereits früher ERRERA (loc. cit.) bei Transäthylenderivaten sehr geringe Werte des Momentes gefunden. Erst durch Messungen an einer Auswahl von Stoffen $C\alpha_4$ wurden Widersprüche zu den Voraussagen der klassischen Stereochemie, soweit sie sich auf Polarität von Molekülen bezogen, bekannt⁶⁾. Die Methanderivate $C\alpha_4$ sollten nach den klassischen Ansichten⁷⁾ die Symmetrie des regulären Tetraeders zeigen, mit der ein festes Dipolmoment unvereinbar ist⁸⁾. In Wirklichkeit fanden sich aber mehrere Stoffe $C\alpha_4$, welche in vorläufigen Messungen nach einer heute anerkannten Methodik merkliche, zum Teil grosse, feste elektrische Momente besitzen. Derartige Messungen sind unterdessen auf eine Anzahl anderer Stoffe $C\alpha_4$ ausgedehnt worden, wobei auch das Lösungsmittel variiert wurde. Das bereits in der vorläufigen Mitteilung gekennzeichnete Ergebnis wurde vollauf bestätigt: Es gibt unter diesen Stoffen Moleküle mit beträchtlichem Moment neben solchen, welche ein praktisch verschwindendes Moment besitzen.

¹⁾ K. HÖJENDAHL, Nature 117, 892. 1926. ²⁾ J. ERRERA, C. r. 182, 1623. 1926. ³⁾ J. W. WILLIAMS, Amer. Soc. 1927/28, siehe Physikal. Ztschr. 29, 174. 1928. ⁴⁾ J. ERRERA, J. Phys. Rad. (6), 6, 390. 1925. ⁵⁾ L. EBERT, Naturwiss. 13, 681. 1925. ⁶⁾ L. EBERT und H. v. HARTEL, Naturwiss. 15, 669. 1927. H. v. HARTEL, Diss. d. Techn. Hochschule Wien 1928. Bestätigung unserer Befunde und andere Widersprüche mit den Voraussagen der klassischen Stereochemie, siehe J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. 29, 270ff. 1928. A. WEISSBERGER, Physikal. Ztschr. 29, 272ff. 1928. ⁷⁾ Siehe hierüber F. RICHTER, Naturwiss. 14, 839. 1926. ⁸⁾ K. WEISSENBERG, Ber. 59, 1526. 1926. Naturwiss. 15, 662. 1927. Physikal. Ztschr. 28, 829. 1927.

Die Bedeutung der Befunde besteht in der Bekräftigung der Voraussagen, welche WEISSENBERG (loc. cit.) für die Symmetrie von Molekülen Ca_4 in amorphen Zuständen gegeben hat. Hiernach zeigt der Bau der Moleküle Ca_4 nicht nur im Kristall, sondern auch in Dampf und Lösungen eine weit grössere Mannigfaltigkeit von Formen, als sie durch das einfache Bild vorausgesagt werden, welches VAN 'T HOFF zur knappen Zusammenfassung der Isomeriefälle von Methanderivaten in dem Modell des tetraedrischen Kohlenstoffatoms geschaffen hat. Insbesondere geht aus der geometrischen Analyse der möglichen Bautypen von Ca_4 -Stoffen (WEISSENBERG loc. cit.) hervor, dass polare Moleküle Ca_4 die Symmetrie einer Pyramide besitzen.

II.

Für die Abschätzung der festen Dipomomente wurde folgendes Verfahren gewählt. Die Molekularpolarisation $P^1)$ eines gelösten Stoffes wurde aus der Messung der Polarisation P_L einer sehr verdünnten Lösung in einem dipolfreien Lösungsmittel abgeleitet²⁾. Für eine Messung von P sind zwei Differenzen experimentell zu bestimmen: $\Delta\epsilon$ die Differenz der DK der Lösung gegenüber der DK des Mittels und Δs die Differenz der entsprechenden Dichten. Die Berechnung von P aus P_L beruht auf der Annahme einfacher Additivität der Polarisation von x Molen gelöstem Stoff gleich $x \cdot P$ und und der Polarisation $(1-x)P_B$ von $1-x$ Molen Lösungsmittel:

$$P_L = \frac{\epsilon_B + \Delta\epsilon - 1}{\epsilon_B + \Delta\epsilon + 2} \cdot \frac{M_L}{s_B + \Delta s} = x \cdot P + (1-x)P_B.$$

Aus dieser Gleichung (DEBYE) leitet man leicht folgende Formel ab, welche P als Funktion bekannter oder durch direkte Messung zugänglicher Grössen darstellt:

$$P = M \cdot \left\{ \frac{G}{g} \left(\frac{\epsilon_B - 1 + \Delta\epsilon}{\epsilon_B + 2 + \Delta\epsilon} \cdot \frac{1}{s + \Delta s} - \frac{\epsilon_B - 1}{\epsilon_B + 2} \cdot \frac{1}{s_B} \right) + \frac{\epsilon_B - 1 + \Delta\epsilon}{\epsilon_B + 2 + \Delta\epsilon} \cdot \frac{1}{s_B + \Delta s} \right\} \quad (1)$$

Hier bedeuten M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, g die eingewogene Menge dieses Stoffes in Gramm, G diejenige des

¹⁾ Terminologie wie bei L. EBERT, Z. physikal. Chem. 113, 1. 1924, vorge schlagen. ²⁾ Diese Methode wurde im Laboratorium von DEBYE schon längere Zeit vor ihrer Veröffentlichung (Handb. d. Rad. 6, 630. 1925) angewendet (L. LANGE, Z. Physik 33, 169. 1925.)

Lösungsmittels; ϵ_B und s_B die DK bzw. die Dichte des reinen Lösungsmittels und $\Delta\epsilon$ bzw. Δs die Differenzen dieser Grössen für die Lösung. Auf eine geringe Konzentration der Lösungen wurde Wert gelegt, um von Störungen durch Assoziation der gelösten Moleküle $C\alpha_4$ frei zu sein. Hierdurch erhalten natürlich die kleinen Differenzen $\Delta\epsilon$, Δs entsprechend grössere relative Unsicherheiten. Das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in dem benutzten Lösungsmittel wurde kryoskopisch in allen wichtigeren Fällen geprüft.

P , die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes $C\alpha_4$, enthält alle die früher¹⁾ besprochenen Beiträge, deren Trennung in verschiedener Weise zu bewerkstelligen ist. Uns interessiert nur die Abtrennung von P_0 , der Orientierungspolarisation der festen Dipole. Wir haben einstweilen hierfür diejenige Trennungsmöglichkeit bevorzugt, welche in den früher gebrauchten Bezeichnungen lautet:

$$P_0 = P - P_{\text{fest}}. \quad (2)$$

Diese Gleichung enthält folgende Voraussetzungen: Die Moleküle büssen beim Erstarren zu einem festen Körper ihre Orientierbarkeit ein. Die — erfahrungsgemäss temperaturunabhängigen — Beiträge P_E und P_A (Elektronen- und Atompolarisation) sind auch vom Aggregatzustand praktisch unabhängig. Andere Orientierungsvorgänge als gerade die Orientierung fester Momente liefern zu P_0 keine merklichen Beiträge. Bei der Diskussion der Messungen wird über die Zulässigkeit dieser Voraussetzungen gesprochen werden.

III. Experimentelles.

a) Eine Übersicht über die bisher untersuchten Körper $C\alpha_4$ gibt folgende Zusammenstellung (Tabelle 2), worin die von uns gefundenen Konstanten F_p und K_p , sowie die Angaben über Herkunft zusammengefasst sind.

Es wurden weiter zwei nur teilweise bromierte Derivate von $C(CH_2OH)_4$ untersucht, welche für uns Herr Dr. BINCER im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie dargestellt hat: 1. $C(CH_2Br)_2(CH_2OH)_2$ mit dem F_p 110° und 2. $C(CH_2Br)_3(CH_2OH)$ mit dem F_p 70° bis 71° .

Sämtliche Stoffe waren analysenrein und wurden darauf geprüft, ob eine weitere Reinigung durch Umkristallisieren in den Ergeb-

¹⁾ L. EBERT, loc. cit.

Tabelle 2.

Stammkörper	Derivat	Fp. in Grad	Kp. in Grad	Hergestellt nach	von
$C(OH)_4$. .	$C(OCH_3)_4$	— 5	114	H. v. HARTEL, Ber. 60 , 1841. 1927	HARTEL
	$C(OC_2H_5)_4$	—	158	A. RÖSE, Ann. 182 , 16. 1864	HARTEL
$C(CH_2OH)_4$	$C(CH_2Cl)_4$	79	112	FECHT, Ber. 40 , 3888. 1907	HARTEL
	$C(CH_2Br)_4$	158	—	RAVE und TOLLENS, Ann. 276 , 61. 1893	BINCER
	$C(CH_2J)_4$	225	—	TOLLENS und WIGAND, Ann. 265 , 331. 1891	BINCER
	$C(CH_2O_2CH)_4$ ¹⁾	55	—	ROMBURGH, Phys. Ch. 130 , 334. 1928	EISENSCHITZ
	$C(CH_2O_2CCH_3)_4$	84	—	PERKIN und SIMONSEN, Soc. 87 , 860. 1905	HARTEL
	$C(CH_2O_2CC_3H_7)_4$ ¹⁾	—	194 ²⁾	K. BINCER, unveröff.	BINCER
	$C(CH_2ON_2)_4$	139	—	VIGNON und GERIN, C. r. 133 , 590. 1901	H., Ei., R. W. ³⁾
$C(COOH)_4$	$C(COOCH_3)_4$	75	295	SCHOLL, Ann. 397 , 301. 1913	SCHOLL ⁴⁾
	$C(COOC_2H_5)_4$	13	303	SCHOLL, Ann. 397 , 303. 1913	SCHOLL

nissen noch Änderungen verursacht. Der einzige Fall, wo wir über den Grad der Reinheit bis jetzt noch keine ganz befriedigende Klarheit erzielten, war der bekannte Tetrasalpetersäureester des Pentaerythrits. In diesem Falle erschwerte noch die geringe Löslichkeit die Messungen; die später (Tabelle 3) gegebenen Zahlen beziehen sich auf übersättigte Lösungen, die leicht zu erhalten und aufzubewahren sind.

Dass bei dielektrischen Untersuchungen in verdünnten Lösungen die Reinheit der gelösten Stoffe eine ausschlaggebende Rolle spielen kann, zeigen Erfahrungen, die wir bei der Untersuchung von Nitronaphthalinen gemacht haben ⁵⁾. Bei diesen Messungen ergaben sich zunächst beim 1·5-Dinitronaphthalin ziemlich hohe Werte von P , und nur eine bestimmte, nach vielen vergeblichen Versuchen gefundene, besonders energische Reinigung liess den Wert P stark

¹⁾ Diese Stoffe wurden nur in vorläufigen Messungen untersucht. ²⁾ Bei etwa 1 mm Druck. ³⁾ Wir erhielten dankenswerterweise von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G. ein schön kristallisiertes Präparat. ⁴⁾ Wir möchten auch hier Herrn Prof. SCHOLL für die Überlassung seiner Originalpräparate bestens danken. ⁵⁾ Siehe L. EBERT und H. v. HARTEL, Physikal. Ztschr. **28**, 786. 1927.

sinken, wie es die Analogie der Struktur zum *p*-Dinitrobenzol erwarten lässt, das von HÖJENDAHL¹⁾ gemessen ist²⁾.

Die Lösungsmittel Benzol und Tetrachlorkohlenstoff wurden in Mengen von mehreren Litern gereinigt, so dass innerhalb einer Messungsreihe nur Teile eines grösseren Vorrates zur Verwendung kamen. Ausgangsprodukte waren:

Für Benzol: B. puriss. thiophenfrei, Kahlbaum (von P_2O_5 abdestilliert).

Für CCl_4 : Präparat zur Analyse, schwefelfrei (Reinigung durch Fraktionieren).

In einem Falle wurde *p*-Xylol verwendet, wegen seines hohen Preises nur in kleinerer Menge; es war als rein von der Ges. f. Teerverwertung bezogen.

b) Die Lösungen wurden in Mengen von etwa 100 g auf der Wage hergestellt; die Grössen G und g können als praktisch fehlerfrei angesehen werden.

c) Die Dichten der Lösungen wurden in Pyknometern passender Grösse bestimmt. Bei den leichter löslichen Stoffen bestimmten wir Δs für eine so konzentrierte Lösung, dass der relative Fehler von Δs unter wenige Prozent sank und berechneten Δs für die verdünnteren Lösungen unter Annahme der Linearität zwischen Δs und Molenbruch der Lösung³⁾. Bei schwer löslichen Stoffen, z. B. $C(CH_2ONO_2)_4$, wurden peinlich gleiche Bedingungen bei der Messung von Lösung und Lösungsmittel eingehalten.

Die Dichten der festen Stoffe wurden, soweit diese bei Zimmertemperatur fest waren, nach der Schwebemethode bestimmt. Bei tiefer erstarrenden Stoffen wurde s_{fest} aus der Kontraktion geschätzt, die in einem einfachen Dilatometer bei langsamer Erstarrung und sorgfältiger Entfernung der gelösten Gase beobachtet wurde.

d) Die Differenz $\Delta \epsilon$ der Dielektrizitätskonstanten von Lösung und Lösungsmittel wurde in einer Schwebungsapparatur gemessen, deren Schaltbild in Fig. 1 gegeben wird. Sender I, dessen Frequenz konstant ist, arbeitet auf einer Oberschwingung, Sender II arbeitet auf seiner Grundschwingung, deren Wellenlänge etwa 100 m beträgt. Dieser Umstand erlaubt einen beliebig tief gelegenen Schwebungston als Normalzustand des aus den Sendern I und II bestehen-

¹⁾ K. HÖJENDAHL, Nature 117, 892. 1926. ²⁾ Die genaue Untersuchung von Naphthalinderivaten ist im Gange. ³⁾ Wir überzeugten uns, dass die Werte Δs vernünftige Werte für die scheinbaren Molvolumina der gelösten Stoffe ergaben.

den Systems zu wählen¹⁾. Meistens diente hierzu der eine Oktave unter dem Kammerton liegende Ton a , der sich mit Hilfe einer Stimmpfeife genügend empfindlich einstellen liess.

Der Schwebungston wurde in dem Dreistufenverstärker V nach ARDENNE (Fabrikat LOEWE) verstärkt und im Telephon T abgehört, bzw. dem Lautsprecher zugeführt.

Die beiden Sender I und II waren nur durch das Streufeld der Spulen L locker induktiv gekoppelt. Die in II vorhandene veränderliche Kapazität C_1 war ein Präzisionskondensator von BOAS mit

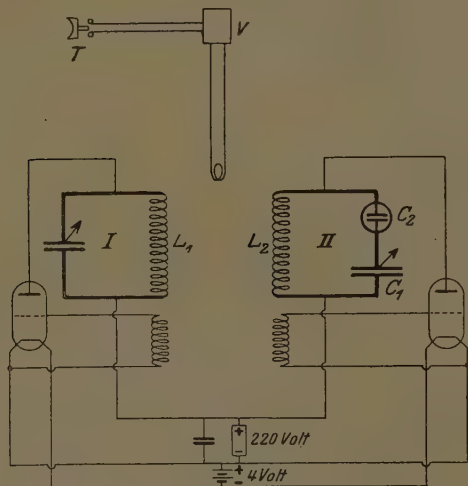


Fig. 1. Anordnung zur Messung der kleinen Differenzen $\Delta\epsilon$.

empfindlicher Feinregulierung (Endwert des Kondensators 600 cm, Feineinstellung auf 0.05 cm möglich). Die Änderung $\Delta\epsilon$, welche durch Einfüllen der Lösung an Stelle des reinen Lösungsmittels im Messkondensator C_2 entstand, wurde durch Änderung der Feineinstellung kompensiert. Man verfügte über 1400 ablesbare Skalenteile.

¹⁾ Arbeiten beide Sender auf der Grundschwingung, dann reißt der Schwebungston schon bei hohen Tönen ab; das Ohr ist jedoch gegen gleiche absolute Änderungen der Schwingungszahl im Bereiche tiefer Töne wegen des FECHNERSchen Gesetzes viel empfindlicher, so dass durch diese — seit Beginn unserer Versuche auch anderwärts mehrfach benutzte — Schaltung ein bedeutender praktischer Vorteil erzielt wird.

C_2 , der Messkondensator aus Messing ist in Fig. 2 abgebildet; seine Luftkapazität betrug etwa 50 cm. Der Glasmantel M enthielt Petroleum, worin ein BECKMANN-Thermometer zur Kontrolle der Temperatur befestigt war. Die ganze Apparatur war durch geerdete Metallumhüllung geschützt, durch die nur das Füllrohr des Messkondensators C_2 , die Feineinstellung der veränderlichen Kapazität C_1 und die Leitungen des Telefons T hindurchgeführt waren.

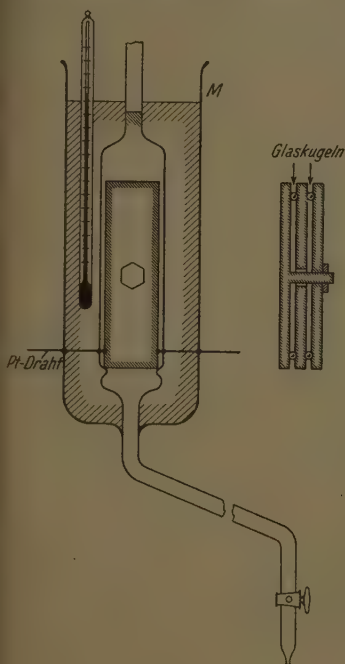


Fig. 2.
Messkondensator C_2 .

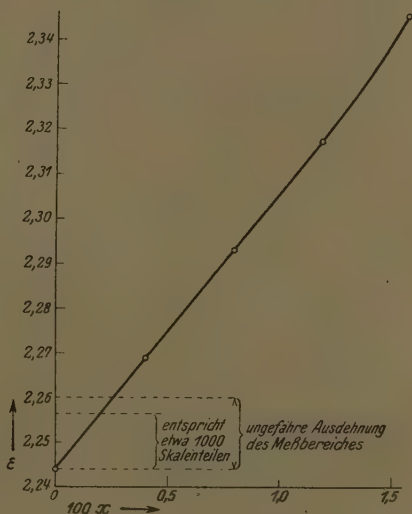


Fig. 3. Dielektrizitätskonstanten ϵ verdünnter Lösungen von C_2H_5OH in Benzol nach PHILIP als Funktion des Alkoholgehaltes in Molprozenten ($100 x$).

Die Apparatur wurde empirisch geeicht, und zwar zunächst mit Hilfe von verdünnten Lösungen von Alkohol in Benzol, wobei die Werte von PHILIP¹⁾ als richtig angenommen wurden. Fig. 3 zeigt vier Werte aus der Arbeit von PHILIP, von welchen die drei ersten zusammen mit dem Punkt für reines Benzol praktisch auf einer

¹⁾ J. C. PHILIP, Z. physikal. Chem. 24, 18. 1927.

Geraden liegen: diese Gerade wurde von uns in dem Bereiche unterhalb des letzten von PHILIP gemessenen Lösungspunktes zur Eichung benutzt. Später wurde die Eichung durch die Messung der Molekularpolarisation von CCl_4 in Benzol nachgeprüft, die sich übereinstimmend mit den bekannten Werten von ε und d des reinen CCl_4 zu 28 ergab. Die Differenzen $\Delta\varepsilon$ betrugen bei unseren Messungen im Mittel $1/2\%$ von ε_B ; in der gewählten Schaltung (die beiden Kondensatoren in Serie, wobei der Wert der veränderlichen Kapazität C_1 sich nahe seinem höchsten Wert befand) entsprach dieser Differenz etwa eine Ablesung von 1000 Teilstrichen an der Feinablesung des Kondensators C_1 . Man bestätigt leicht¹⁾, dass unter den gegebenen Verhältnissen praktisch Linearität der Ablesung und des Wertes $\Delta\varepsilon$ gewährleistet ist.

Die Empfindlichkeit der Apparatur war für unsere Zwecke reichlich gross, man kann durch die Wahl eines verhältnismässig tiefen Schwebungstones eine Kapazitätsänderung im Messkondensator von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ noch bemerken. Diese Empfindlichkeit konnte in der bisher benutzten Form der Anordnung nicht ausgenützt werden. Besonders wichtig für die Reproduzierbarkeit der Messungen ist eine vollständige Beherrschung der Temperaturverhältnisse aller Teile der Sender. Wir konnten in dem thermokonstanten Keller des Institutes arbeiten, wo rasche Temperaturänderungen nicht vorkommen und sahen auch, was den Messkondensator C_2 anbetrifft, von der Benutzung eines Thermostaten ab. Alle Gefässe mit Lösungen standen vor der Messung mehrere Stunden, möglichst über Nacht, in dem thermokonstanten Raum, um erst nach völligem Temperatúrausgleich gemessen zu werden. Doch zeigten später besondere Kontrollversuche, dass besonders bei der Füllung des Messkondensators C_2 und durch die unvermeidliche längere Anwesenheit von Personen in der Nähe des Apparates Unsicherheiten in der Temperaturdefinition des Kondensatorinhaltes von dem Betrage etwa eines 0.1 Grades auftraten.

Der Gang einer Messung bestand zuerst in der Prüfung, ob die Sender bei konstanter Füllung des Messkondensators C_2 befriedigend arbeiteten, was meistens nach 1–2 Stunden der Fall war. Der Schwebungston zeigte dann im allgemeinen einen regelmässigen und ziemlich geringfügigen Gang mit der Zeit. Dann folgten zunächst mehrere Ablesungen mit verschiedenen Portionen des reinen

¹⁾ Rechnung in der Diss. H. v. HARTEL, Techn. Hochschule Wien 1928.

Lösungsmittels, sodann die Eichung mit der Alkohollösung, worauf unter häufiger Kontrolle der Ablesung für das reine Lösungsmittel mit den eigentlichen Messungen fortgefahren wurde. Es ist natürlich nicht auszuschliessen, dass ausser dem regelmässigen — daher leicht zu eliminierenden — Gang des Nullpunktes auch gelegentlich kleinere oder grössere plötzliche Änderungen auftraten, wodurch einzelne grössere Unsicherheiten unvermeidbar zu sein scheinen. Bekannt sind die kleinen plötzlichen Änderungen der Spannung sogar bei ausgesucht guten Bleiakkulatoren¹⁾. Tatsächlich bewirkt in unserer Anordnung eine geringe Veränderung des (für beide Sender gemeinsamen Heizstromes) eine bereits merkbliche Änderung im Schwebungston. An der Verbesserung der Mängel wird gearbeitet.

e) Die Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzol geschah nach BECKMANN. In CCl_4 konnte wegen der Grösse der kryoskopischen Konstanten mit einem in 0.1 Grade geteilten Thermometer gearbeitet werden.

Fehlerabschätzung. Die Grössen G , g , Δs , $\Delta \varepsilon$, M , deren Bestimmung hiermit besprochen wurde, genügen zur Berechnung von P nach Gl. (1). Der Fehler von P geht in gleicher absoluter Grösse in P_0 ein und bestimmt daher die Sicherheit, mit der man einem gelösten Molekül ein festes Dipolmoment zuzuschreiben berechtigt ist. Die Einwagen G und g sind praktisch fehlerfrei, für M darf nach unseren Messungen (Tabelle 5) das einfache Molekulargewicht gesetzt werden. Der Fehler von P stammt also aus den Fehlern der beiden Differenzen Δs und $\Delta \varepsilon$. Ein Bild von dem Einfluss dieser Fehler bekommt man, wenn man den Fehler in P für den Fall ausrechnet, dass bei der Bestimmung jeder Grösse s bzw. ε eine Unbestimmtheit der Temperatur von $\pm 0.1^\circ$ in Kauf genommen werden muss. Partielle Differentiation von Gl. (1) ergibt:

$$\frac{\partial P}{\partial \Delta s} = -M \left(1 + \frac{G}{g} \right) \frac{\varepsilon + \Delta \varepsilon - 1}{\varepsilon + \Delta \varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{(s + \Delta s)^2}, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \Delta \varepsilon} = M \left(1 + \frac{G}{g} \right) \frac{3}{(s + \Delta s)} \cdot \frac{1}{(\varepsilon + \Delta \varepsilon + 2)^2}. \quad (3b)$$

Hieraus folgt, dass die Fehler in ε und s , den Werten für die reinen Lösungsmittel, keine Rolle spielen. Weiter können wegen der geringen Konzentration der Lösungen auf den rechten Seiten

¹⁾ Siehe z. B. R. JAEGER und A. KUSSMANN, Physikal. Ztschr. 28, 645. 1927.

der Gleichungen Δs bzw. $\Delta \varepsilon$ gegen s bzw. ε vernachlässigt werden. Folgende Ausdrücke n_s und n_ε sind daher jedem Lösungsmittel eigentümlich.

Lösungs- mittel	s	ε	$\frac{\partial P}{\partial \Delta s} \cdot \frac{g}{M(G+g)} = n_s$	$\frac{\partial P}{\partial \Delta \varepsilon} \cdot \frac{g}{M(G+g)} = n_\varepsilon$
Benzol . . .	0.883	2.244	— 0.38	0.19
p-Xylol . . .	0.863	2.228	— 0.39	0.20
CCl ₄	1.597	2.201	— 0.11	0.11

Die Temperaturkoeffizienten von s und ε ergeben für die drei Lösungsmittel Unsicherheiten $(\delta \Delta s)^{\pm 0.1}$ und $(\delta \Delta \varepsilon)^{\pm 0.1}$, entsprechend einer Temperaturunsicherheit in ε und s von $\pm 0.1^\circ$, von folgender Grösse:

Lösungs- mittel	$\alpha = \frac{ds}{dT} \frac{1}{s}$	$\alpha \cdot s$	$(\delta \Delta s)^{\pm 0.1^\circ}$	$\beta = \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{1}{\varepsilon}$	$\beta \cdot \varepsilon$	$(\delta \Delta \varepsilon)^{\pm 0.1^\circ}$
Benzol . .	$1.18 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$0.85 \cdot 10^{-3} 1)$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$
p-Xylol .	$0.99 \cdot 10^{-3}$	$0.85 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$0.61 \cdot 10^{-3} 2)$	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$
CCl ₄ . . .	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$0.93 \cdot 10^{-3} 2)$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$

Für Δs bedeutet diese Zahl die gesamte Unsicherheit, während bei $\Delta \varepsilon$ noch die Unsicherheit der Eichung dazukommt, welche wir vorsichtig, d. h. mit ihrem Höchstwert von 10%, veranschlagen wollen, d. h.:

$$\delta \Delta s = (\delta \Delta s)^{\pm 0.1^\circ}; \quad \delta \Delta \varepsilon = (\delta \Delta \varepsilon)^{\pm 0.1^\circ} + 0.1 \Delta \varepsilon.$$

Abschliessend erhält man also folgende Fehlergrösse δP für P :

$$\delta P = M \left(1 + \frac{G}{g} \right) [-n_s \cdot \delta \Delta s + n_\varepsilon \cdot \delta \Delta \varepsilon]. \quad (3c)$$

In der Tabelle 3 wurde die Grösse des Fehlers für einzelne Messungen nach der vollständigen Formel (3c) dann berechnet, wenn Δs aus Messungen an sehr verdünnten Lösungen gewonnen wurde; konnte man dagegen Δs aus den — relativ bedeutend sichereren — Messungen an konzentrierten Lösungen ableiten, so wurde nur der Fehler $\delta \Delta \varepsilon$ in Rechnung gezogen. Man wird die dieser Berechnung zugrunde

1) Aus den ausgeglichenen Messungen von W. GRAFFUNDER, Ann. Phys. 70, 225. 1923. 2) Aus der Konstanz des LORENTZ-LORENZschen Ausdrucks $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{s}$

berechnet, die bei dipolfreien Flüssigkeiten angenommen bzw. experimentell beweisbar ist. Man erhält die Beziehung: $\beta = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{3\varepsilon} \cdot \alpha$.

gelegten Unsicherheiten etwa als durchschnittliche Bedingungen unserer Versuche ansehen können. Stärker streuende Werte kommen gelegentlich vor.

f) Die Bestimmung der DK der festen Stoffe geschah mit sehr kurzen Wellen (etwa 2·4 m) in einer Resonanzapparatur (Schaltbild siehe Fig. 4). Kreis I ist ein Kurzwellensender nach HOLLMANN¹⁾, für dessen Konstruktion eine Telefunkeröhre RE 134 benutzt wurde; L_1 war ein Drahtkreis von etwa 20 cm Durchmesser, K ein Blockkondensator von 300 cm Kapazität; die Betriebsspannung betrug 220 Volt; der Heizfaden wurde zur Verlängerung der Lebensdauer der Röhre nicht voll belastet. Kreis II ist ein Messkreis, worin

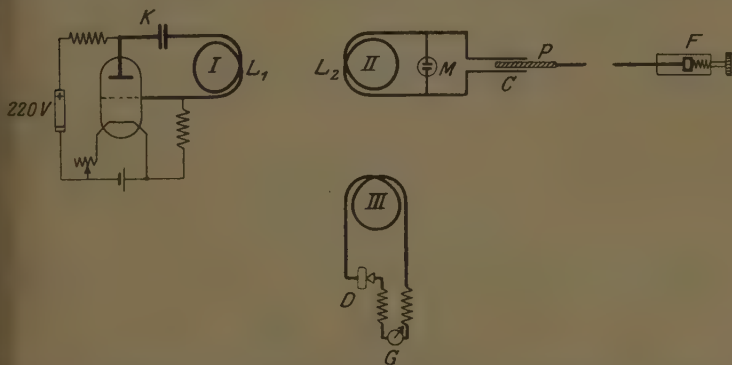


Fig. 4. Resonanzanordnung mit kurzen Wellen 2·4 m zur Messung der DK von reinen Stoffen.

die Messkapazität M — kleine Glasröhre mit eingeschmolzenen Platinelektroden — parallel zu der veränderlichen Kapazität C lag. Diese bestand aus zwei etwa 2 mm dicken Messingstäbchen von 6 cm Länge, zwischen die eine Glasplatte P mittels Feintrieb F eingeschoben werden konnte. Durch passende Wahl der Selbstinduktion L_2 stellte man Sender II für den gewünschten Messbereich ein. Kreis III ist ein geschlossener Indikatorkreis mit Detektor D und Galvanometer G . Der Apparat wurde empirisch mit Flüssigkeiten bekannter DK geeicht. Die Empfindlichkeit beträgt bei Flüssigkeiten wenige Prozente in ϵ , bei den festen Stoffen muss die Unsicherheit etwas höher veranschlagt werden, bis etwa 10%, weil die

¹⁾ P. HOLLMANN, Radio-Umschau 1927, Heft 12.

Raumerfüllung des Kondensators durch Schmelze oder Pulver nur ungenügend gewährleistet ist. Die von STARKE¹⁾ angegebene Mischungsmethode wurde ebenfalls gelegentlich benutzt. Für die Zwecke dieser Arbeit spielen die erwähnten Fehler keine Rolle. Es ist leicht möglich die Empfindlichkeit der Anordnung zu erhöhen.

IV. Ergebnisse der Messungen.

a) Die Bestimmung der Molekularpolarisation P der gelösten Stoffe. In der folgenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Messungen von $\Delta\epsilon$ und Δs der Stoffe, welche in der ersten Rubrik bezeichnet sind, zusammengestellt, woraus nach der oben gegebenen Gleichung (1) in Rubrik 7 die Molekularpolarisation P berechnet wurde; P_M bedeutet das Mittel der Beobachtungen an einem Stoffe. Die beiden letzten Stoffe wurden als Beispiele für den Einfluss schrittweiser Substitution in Methanderivaten untersucht, eine Frage, die in der Folge genauer untersucht werden soll.

Tabelle 3. Bestimmung von P , der Molekularpolarisation der gelösten Stoffe $C\alpha_4$.

Substanzformel und Molargewicht	Lösungs- mittel	Molen- bruch · 100	$\frac{G}{g}$	100 · Δs	100 · $\Delta\epsilon$	P	P_M	$(\delta P)_{th}$
1. $C(OC_2H_5)_4$ 136.2	C_6H_6	0.671	109	0.116	0.22	50		5.2
	C_6H_6	1.149	49.3	0.248	0.49	45	46	
	C_6H_6	1.508	38.4	0.313	0.62	45		
	C_6H_6	2.910	24.7	0.505	0.87	45		1.6
	CCl_4	1.008	111.8	— 0.749	0.48	44	46.5	3.4
		1.20	107.1	— 0.826	0.48	49		
2. $C(OC_2H_5)_4$ 192.2	C_6H_6	0.407	128	0.0288	0.32	84		9.3
	C_6H_6	1.455	27.6	0.103	1.103	72	75	
	C_6H_6	1.67	24.0	0.118	1.24	70		2.5
	CCl_4	0.851	93.5	— 1.288	0.65	73	73	4.3
3. $C(CH_2Cl)_4$ 204.9	C_6H_6	0.958	50.0	0.527	0.53	52	52	
4. $C(CH_2Br)_4$ 387.8	C_6H_6	0.233	86.6	0.660	0.15	64	62	
		0.254	79.1	0.730	0.26	59		
	CCl_4	0.127	311.5	0.156	0.13	64	63	
		0.258	153.7	0.317	0.22	62		6.2
5. $C(CH_3J)_4$ 578.8	C_6H_6	0.1524	89.0	0.705	0.26	83	83	1.7

¹⁾ H. STARKE, Ann. Phys. 60, 629. 1897.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Substanzformel und Molargewicht	Lösungs- mittel	Molen- bruch · 100	G g	$100 \cdot \mathcal{A}_s$	$100 \cdot \mathcal{A}_\epsilon$	P	P_M	$(\delta P)_{\text{theor.}}$
$C(CH_2OOCCH_3)_4$ 304.2	C_6H_6	0.134	241	+ 0.24	0.33	250	250	15
		(0.643)	51.3	+ 1.19	1.53 ¹⁾	190		
	CCl_4	0.0509	994.5	— 0.066	0.50	239	214	22
		0.0521	867	— 0.074	0.48	213		
		0.107	472.8	— 0.143	0.73	190		
$C(CH_2O_3N)_4$.. 316.1	C_6H_6	0.0554	444	0.108	0.36	144	144	37
		0.0829	296	0.163	0.57	143		
	C_8H_{10}	0.0732	495	0.076	0.32	161	161	
$C(COOCH_3)_4$.. 248.2	C_6H_6	0.0742	424	0.072	0.83	221	229	47
		0.0869	362	0.085	1.12	234		
		0.0888	354	0.087	1.08	233		
	CCl_4	0.0532	1238	— 0.041	0.65	256	244	41
		0.0596	1041	— 0.039	0.63	231		
$C(COOC_2H_5)_4$.. 304.2	C_6H_6	0.0564	455	0.052	0.70	259	271	57
		0.0651	396	0.060	0.89	274		
		0.0743	345	0.069	1.03	280		
	CCl_4	0.0427	1141	— 0.059	0.53	264	273	48
		0.0498	1015	— 0.054	0.67	281		
1. $C(CH_2OH)_3$ (CH_2Br) ₃	C_6H_6	0.0384	76.9	0.087	0.24	120	120	—
1. $C(CH_2OH)_2$.. (CH_2Br) ₂	C_6H_6	0.0994	27.9	0.065	1.29	256	256	—

Bemerkung. Die letzte Spalte gibt für einzelne der Messungen den theoretisch zu erwartenden Fehler, wenn für jede Bestimmung von s bzw. e eine Temperaturschwankung von $\pm 0.1^\circ$ eingeräumt wird. Die wirklichen Schwankungen der einzelnen P -Werte sind oft kleiner als $(\delta P)_{\text{theor.}}$; es sind also offenbar in diesen Fällen die Messungsbedingungen besser gewesen. An den ersten Beispielen ist gezeigt, wie $(\delta P)_{\text{theor.}}$ mit fallendem $\frac{G}{g}$ (d. h. steigendem x) rasch abnimmt. Wir schreiben die Abweichungen der Werte der verdünntesten Lösungen dieser Konzentrationsabhängigkeit von δP zu und fassen den gelegentlich vorhandenen Gang von P mit x nicht als reell auf, was uns zur Bildung des Mittelwertes P_M berechtigt. Die Nachprüfung dieser Verhältnisse ist im Gange.

b) Die folgende Tabelle 4 enthält die Ergebnisse über ϵ_{fest} und $\epsilon_{\text{fl.}}$ sowie der zugehörigen Dichten, woraus P_{fest} und $P_{\text{fl.}}$ errechnet werden. Wesentlich ist die Grösse der Differenz: $P_0 = P_{\text{gel.}} - P_{\text{fest}}$, welche bei den Stoffen 1., 2., 6., 7., 8., 9. die Grösse der Unsicher-

¹⁾ Dieser Wert liegt ausserhalb des Messbereichs der Feineinstellung und kann daher nur eine geringere Sicherheit beanspruchen.

Tabelle 4. Übersicht über P_{fest} und P_{n} der Stoffe $C\alpha_4$, sowie über die Orientierungspolarisation P_0 .

Stoff	Zu- stand	s	s	P_e	P	$P_0 = P - P_{\text{fest}}$	d. h. Dipol- moment
1. $C(OCH_3)_4$	fest	2.5	1.16	32	38	—	—
	flüssig	2.4	1.023	32	42	4	vorhanden
	gelöst	—	—	32	46	8	"
2. $C(OC_2H_5)_4$	fest	2.4	0.99	51	61	—	—
	flüssig	2.5	0.917	51	70	9	vorhanden
	gelöst	—	—	51	75	14	"
3. $C(CH_2Cl)_4$	fest	2.4	1.33	46	50	—	—
	gelöst	—	—	46	52	(2)	± 0
4. $C(CH_2Br)_4$	fest	3.0	2.59	58	60	—	—
	gelöst	—	—	58	62	(2)	± 0
5. $O(CH_2J)_4$	fest	—	—	80	—	—	—
	gelöst	—	—	80	80	$(P - P_e = 3)$	± 0
6. $C(CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_3)_4$	fest	2.9	1.23	67	96	—	—
	flüssig	—	—	67	—	—	—
	gelöst	—	—	67	250	154	vorhanden
7. $C(CH_2ONO_2)_4$	gelöst	—	—	57	144	$(P - P_e = 87)$	wahr- scheinlich ¹⁾
8. $C(COOCH_3)_4$	fest	2.5	1.34	50	62	—	—
	gelöst	—	—	50	229	167	vorhanden
9. $C(COOC_2H_5)_4$	fest	2.35	1.13	68	84	—	—
	flüssig	7.8	1.09	68	193	125	vorhanden
	gelöst	—	—	68	271	187	"

heit $\delta P = \delta P_0$, zum Teil beträchtlich, übersteigt. Man hat also bei diesen Molekülen polare Symmetrie anzunehmen. Die Moleküle 3., 4. und 5. sind dagegen als dipolfrei anzusehen²⁾, da Beträge von der Grösse 2 innerhalb der Fehlergrenzen unserer Methode fallen. Die Ergebnisse über P_{n} , welche mehr qualitatives Interesse haben, passen widerspruchsfrei zu den Ergebnissen der Messungen an Lö-

¹⁾ Es fehlt bei diesem Stoffe die Grösse P_{fest} , und ausserdem sind gerade hier die Fehler δP verhältnismässig beträchtlich. ²⁾ Nach Abschluss der hier mitgeteilten Messungen erschien eine Notiz von J. W. WILLIAMS (Physikal. Ztschr. 29, 271. 1928), in der für $C(CH_2Br)_4$ das gleiche Ergebnis ohne nähere Angaben mitgeteilt wird.

sungen. Beide Ester der (hypothetischen) Säure $C(OH)_4$ zeigen merkbliche Differenzen $P_{fl.} - P_{fest}$, beim Tetramethancarbonsäure-äthylester ist diese Differenz sehr gross. Auch der kürzlich von BINCER neu dargestellte Tetrabuttersäureester des Pentaerythrit zeigt nach neuen Messungen einen grossen Überschuss $P_{fl.} - P_{fest}$.

c) In Tabelle 5 sind noch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen zusammengefasst, die in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen normales Molekulargewicht ergeben haben.

Tabelle 5. Molekulargewichte der Stoffe Ca_4 in Lösung.

Stoff	Lösungs- mittel	$G: g$	Δt	Korr. in Proz.	$M_{beob.}$	$M_{theor.}$
$C(OCH_3)_4$	Benzol	49.2	0.76	0.2	137	136
	CCl_4	40.5	5.6	—	131	136
	Benzol	62.5	0.20	0.2	402	388
$C(CH_2O_2CCH_3)_4$	"	29.8	0.54	0.2	320	304
$C(CH_3ONO_2)_4$	"	295	0.06	—	292	316
$C(COOCH_3)_4$	"	16.7	1.22	0.3	254	248
$C(COOC_2H_5)_4$	"	22.9	0.31	0.3	294	304

Hier bedeuten: G die Menge des Lösungsmittels, g die Menge des gelösten Stoffes, Δt die beobachtete Erniedrigung, Korr. die Korrektur wegen Unterkühlung. Für die molekulare Erniedrigung von CCl_4 wurde der Wert von BECKMANN¹⁾ 29.8 benutzt.

V.

Bemerkenswert ist das Verhältnis unserer Messungen zu den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen derselben Stoffe im festen Zustand. Leider ist nur in wenigen Fällen ein Vergleich möglich, nämlich in den beiden Fällen des Azetates und des Nitrates des Pentaerythrit. Über den Kristallbau dieser Stoffe liegt eine ausführliche Untersuchung von GERSTÄCKER, MÖLLER und REIS²⁾ vor, deren Ergebnis, was das Acetat betrifft, in einer Mitteilung von KNAGGS³⁾ richtiggestellt wird. Die Moleküle beider Stoffe im Kristall besitzen hiernach kein festes Dipolmoment. Hält man an unserem entgegengesetzten Ergebnis für die gelösten Moleküle fest, so muss die Auflösung in diesen Fällen von Änderungen in der Konfiguration

¹⁾ E. BECKMANN, Z. anorgan. Chem. 67, 47. 1910.²⁾ A. GERSTÄCKER,

H. MÖLLER und A. REIS, Z. Kristallogr. 66, 355. 1928.

³⁾ J. E. KNAGGS, Nature

121, 616. 1928.

begleitet sein, welche dem Molekül eine polare Symmetrie verleihen. Dieser Befund hat Bedeutung für die Theorie der Schmelz- und Lösungswärme, sowie für die Theorie der polymorphen Umwandlungen. Man wird in allen Fällen, wo eine heterogene Umwandlung eintritt, die Möglichkeit einer merkbaren Änderung in der Molekülkonfiguration im Auge behalten müssen. Die hieraus folgenden Einzelheiten sollen hier nicht besprochen werden, besonders nachdem noch die Vermehrung beweiskräftigen Materials sowohl für die festen Stoffe als auch für die Moleküle in den amorphen Zuständen nötig ist.

Angesichts dieses Befundes erhebt sich mit besonderem Gewicht die Frage, ob die benutzte Methode hinreichend sichere Ergebnisse liefert, was die Aussage über das Vorhandensein eines festen Diplo-momentes anbetrifft.

Für die benutzte Methodik spricht ganz allgemein zunächst der Umstand, dass sie für die Lösung verschiedener konstitutionschemischer Fragen in den Händen verschiedener Beobachter vernünftige Ergebnisse geliefert hat. Besonders muss man sich daran erinnern, dass sowohl WILLIAMS als auch wir gefunden haben, dass die Ergebnisse für einen bestimmten Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln qualitativ gleich ausfielen, ja sogar quantitativ eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung zeigten. Im einzelnen ist zu sagen, dass nach Gleichung (2) P_{fest} alle Beiträge zu P umfasst, welche durch Anregung von inneren Schwingungen im Molekül erzeugt werden. Die Refraktion von Elektronenschwingungen ist — mit der von uns hier interessierenden Sicherheit — von Temperatur und Aggregatzustand als praktisch unabhängig bekannt; die Refraktion im Ultraroten ist — auch seit der früheren Erörterung dieses empfindlichen Mangels¹ — wenig bearbeitet worden, theoretische Überlegungen sprechen wohl für unsere Annahme, dass auch dieser Refraktionsanteil von Temperatur und Zustandsform wenig abhängt. Die tatsächliche Klärung wird auf unsere Bitte hin durch Messungen von Fr. Dr. LASK für einige in dieser Arbeit genannten Stoffe durchgeführt werden. Diese Klärung erscheint um so notwendiger, als man von vornherein nicht weiss, welchen quantitativen Effekt auf die ultrarote Schwingungsrefraktion die Änderungen in der Molekülkonfiguration ausüben, welche nach den Befunden am Acetat und am Nitrat des Pentaerythrit beim Übergang der Moleküle vom festen in den gelösten

¹) L. EBERT, Z. physikal. Chem. 113, 6f. 1924.

Zustand vorkommen können. Dass ein sehr grosser Effekt, der den ganzen Betrag der Differenz $P - P_{\text{fest}}$ z. B. bei den Estern der Tetramethancarbonsäure ausmachen könnte, aus derartigen Änderungen erklärt werden könnte, erscheint nach unseren bisherigen Kenntnissen allerdings als ausgeschlossen. Um in diesem Punkte einstweilen die nötige Vorsicht zu wahren, möchten wir also Gewicht darauf legen, nur eine verhältnismässig grosse Differenz $P - P_{\text{fest}}$ schon heute als sicheres Anzeichen eines festen Dipolmomentes anzusehen, während wir bei kleineren Differenzen, z. B. bei den Estern der Orthokohlensäure, das Ergebnis anderer unabhängiger Methoden für eine endgültige Aussage als wünschenswert ansehen möchten. Wir haben Herrn Dr. H. A. STUART in Königsberg gebeten an dem von HARTEL zuerst dargestellten Ester $C(OCH_3)_4$ Messungen der DK des Dampfes in Abhängigkeit von der Temperatur zu machen, um bei diesem einfachen Molekül eine sichere Entscheidung herbeizuführen.

Steht man auf dem Standpunkt, dass die Differenz $P - P_{\text{fest}}$ praktisch ausschliesslich auf Orientierungseffekte der Moleküle zurückgeht, welche aus den mechanischen Eigentümlichkeiten liquider Zustände zu verstehen sind, so kann man leicht zeigen, dass nur die Orientierung fester Dipole für einen Beitrag merklicher Grösse zu P verantwortlich gemacht werden kann. Grundsätzlich erfolgt eine Orientierung eines Teilchens im homogenen elektrischen Felde auch unter zwei anderen Bedingungen, welche bei chemischen Molekülen sehr oft erfüllt sein dürften: a) wenn das Teilchen seiner Gestalt nach nicht isotrop ist, z. B. durch ein Ellipsoid dargestellt werden kann, b) wenn das Teilchen optisch bzw. dielektrisch anisotrop ist. Beide Effekte rufen einen Beitrag zu P hervor, der dem Quadrate der angelegten Spannung proportional ist und der bei den Versuchsbedingungen, welche wir und alle anderen Experimentatoren eingehalten haben, so klein ist, dass er weit unter die Fehlergrenzen der Methodik fällt. Für den zuerst genannten Effekt ergibt die von BIKERMANN¹⁾ ausgearbeitete Theorie bei einem Molekül, das eine DK ∞ besitzt und in Benzol gelöst ist und das als verlängertes Rotationsellipsoid ein Achsenverhältnis 1 : 10 zeigt, das weiter ein Volumen von $27 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ besitzt, ein Verhältnis der Orientierungspolarisation zur Gesamtpolarisation $P_0 : P = 2.4 \cdot 10^{-10} \cdot V^2 : 1$

¹⁾ J. J. BIKERMANN, Physikal. Ztschr. 27, 770. 1926.

(V bedeutet Volt/cm). Die Theorie von LANGEVIN¹⁾ ergibt für ein dielektrisch anisotropes Molekül gleicher Grösse, dessen beide Hauptdielektrizitätskonstanten sich wie 1 : 10 verhalten, das Verhältnis

$$P_0 : P = 2.3 \cdot 10^{-14} \cdot V^2 : 1.$$

Eine endgültige Klarstellung aller heute noch ungelösten Fragen setzt in erster Linie eine viel vollständigere Kenntnis des Verhaltens chemischer Moleküle gegenüber den Wellenlängen zwischen 100μ und 100 cm voraus, als wir sie jetzt besitzen. Leider beziehen sich die interessanten Messungen von POTAPENKO²⁾ ausschliesslich auf reine Flüssigkeiten, d. h. auf Systeme, für welche die DEBYESche Dipoltheorie in ihrer einfachen Form nicht angewendet werden darf. Diese Messungen stellen daher kein geeignetes Material zur Prüfung dieser Theorie dar.

Wenn man also auch von verschiedenen Seiten her eine bessere Begründung der jetzt üblichen Methodik erwarten muss, die einige Änderungen in der Auffassung der bisher erzielten Ergebnisse mit sich bringen kann, so lassen doch die unbezweifelbaren Erfolge der von DEBYE angebahnten Analyse der Molekularpolarisation es als äusserst wahrscheinlich erscheinen, dass diese Änderungen nicht wesentlicher, sondern nur quantitativer Natur sein werden. In diesem Sinne ist auch die Deutung unserer Messungen als wohl endgültige Feststellung zu betrachten, dass der Bau der Moleküle $C\alpha_4$ eine grössere Mannigfaltigkeit zeigt, als es die Modelle der klassischen Stereochemie voraussehen liessen, dass insbesondere Formen vorkommen, welche ein festes Dipolmoment besitzen und welche daher, wenn man an der Gleichberechtigung der vier Gruppen α festhält, nach WEISSENBERG die Symmetrie einer Pyramide besitzen müssen.

Für die Gewährung von Mitteln haben wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken.

¹⁾ P. LANGEVIN, Le Radium **9**, 249. 1910. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1912, S. 589. Die Formeln sind leicht zugänglich bei W. VOIGT, Handb. d. Elektr. u. d. Magn. **1**, 334. Leipzig 1918. ²⁾ Siehe den Bericht von W. ROMANOFF, Handb. d. Physik **15**, 520, Kap. VI. Berlin 1927.

Molekulare Lichtzerstreuung, Dielektrizitätskonstanten und Dispersion einiger organischer Verbindungen.

Von

Werner Lautsch.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 28.)

In der vorliegenden Arbeit wird der Grad der optischen Anisotropie von 15 organischen Substanzen durch Analyse des von den Molekülen der reinen Flüssigkeiten abgelenkten Tyndall-Lichts untersucht. An 9 dieser Substanzen wird der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten ebenfalls der Flüssigkeiten gemessen und mit Hilfe der Dispersion im sichtbaren Gebiet der ultraviolette und ultrarote Beitrag der Eigenfrequenz der Moleküle berechnet.

Zweck und Einteilung der Arbeit.

Der Depolarisationsgrad¹⁾ des von den Molekülen einer reinen Flüssigkeit abgelenkten Tyndall-Lichts gibt ein Mass für die Abweichung der Molekülform von der „Kugelgestalt“. In der vorliegenden Arbeit sind 15 aromatische und aliphatische Verbindungen untersucht worden, deren Moleküle eingebaute Benzolkerne oder längere normale C-Ketten enthielten, um festzustellen, ob solche Substanzen entsprechend ihrem chemischen Bau zu grösserer Anisotropie neigen. Wenn man aber aus der Depolarisation auf die Symmetrie der Einzelmolekel schliessen will, so ist hierbei Voraussetzung, dass die betreffende Flüssigkeit keine Assoziation zeigt, wozu besonders Substanzen mit Dipolcharakter neigen. Dieser kann, wie zuerst DEBYE²⁾ gezeigt hat, aus dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten erschlossen werden. Entsprechende Messungen wurden an neun Substanzen gemacht. Die Dielektrizitätskonstante wurde in Beziehung gebracht zur Dispersion im sichtbaren Gebiet³⁾.

Depolarisation.

Der Depolarisationsgrad Δ ⁴⁾ des abgelenkten Lichtes ist definiert durch das Verhältnis der Intensitäten des horizontal und vertikal schwingenden Lichtes, und zwar gelten die von GANS (loc. cit.) ab-

¹⁾ R. GANS, Z. Physik 17, 384. 1923. ²⁾ P. DEBYE, Physikal. Ztschr. 13, 97. 1912. ³⁾ Siehe H. ISNARDI und R. GANS, Physikal. Ztschr. 22, 230. 1921.

⁴⁾ Mitunter wird die Grösse $\Theta = \frac{1}{1 - \Delta}$ als Depolarisationsgrad definiert.

geleiteten Formeln ohne Korrektion nur in einer Richtung senkrecht zum primären Strahl, d. h. für streng paralleles Licht. Nur dann ergibt sich bei kugelförmigen Teilchen der Depolarisationsgrad Null, d. h. der elektrische Vektor des Tyndall-Lichts schwingt vertikal. Da primäre Lichtbündel muss also möglichst parallel sein, ein Umstand, der mitunter nicht genügend beachtet wird. Die Analyse des Tyndall-Lichts erfolgte mittels eines Halbschattenapparates, dem sogenannten Himmelsphotometer nach MARTENS. Dieses besteht aus einem Wol-

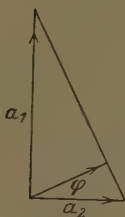


Fig. 1.

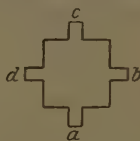


Fig. 2.



Fig. 3.

lastonprisma, welches das Licht in zwei aufeinander senkrecht stehende Komponenten zerlegt, mit davor geschaltetem drehbarem Nicol. Hat man auf Verschwinden der Halbschattengrenze eingestellt, so gilt die Beziehung

$$\operatorname{tg}^2 \varphi = \frac{a_2^2}{a_1^2} = \frac{J_2}{J_1} = \mathcal{A} \quad (\text{Fig. 1}),$$

wenn a_2 und a_1 die Amplituden des horizontal und vertikal schwingenden Lichtvektors und J_2 und J_1 die entsprechenden Intensitäten bedeuten. Der Ballon mit der zu untersuchenden Flüssigkeit befand sich in einem elektrisch heizbaren geschwärzten Metallkasten von der bei GANS¹⁾ beschriebenen Form. Fig. 2 zeigt den Aufriss des Kastens.

a bis d sind vier Ansatzrohre, von denen a , b , d aufge kittete Glasfenster tragen. Bei b tritt das Lichtbündel ein, bei d wieder aus; a dient zur Beobachtung, während c als schwarzer Hintergrund dient, und durch eine schräge Metallplatte abgeschlossen ist, wie es Fig. 3 von der Seite zeigt. Um trotz der Kugelform des Ballons paralleles Licht zu haben, wurde der Kasten mit einem Flüssigkeitsgemisch von gleichem mittleren Brechungsindex wie die Flüssigkeit im Ballon gefüllt. Zur Herstellung dieser Gemische wurden je zwei der folgenden Stoffe verwandt: Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Petroleum, Benzol, Naphthalin, Monobromnaphthalin. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe, die bei einer Klemmspannung von 55 Volt Gleichstrom mit 5 Amp. betrieben wurde. Das Licht wurde durch einen Kondensor konvergent und durch ein Objektiv von 18 cm Brennweite parallel gemacht. Infolge der endlichen Ausdehnung des Bogenlampenkraters ist die Parallelität zwar nicht exakt, doch ergab die

¹⁾ R. GANS, Z. Physik 17, 384. 1923. 30, 231. 1924.

Eichung der Apparatur mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff übereinstimmende Werte mit denen anderer Autoren¹⁾, wobei zu bemerken ist, dass ein Fehler in der Justierung eher zu hohe als zu niedrige Resultate für Δ geliefert hätte, was nicht der Fall war. Wichtig war vor allem eine gute Reinigung der zu untersuchenden Substanzen, wobei es weniger auf höchste chemische Reinheit als auf Staubfreiheit ankam. Denn chemisch ähnlich gebaute Körper unterscheiden sich in der Depolarisation meist nur wenig voneinander, während geringe Staubmengen das Resultat erheblich fälschen können, da die Intensität des von den Teilchen abgelenkten Lichts mit der sechsten Potenz des Teilchenradius wächst. Die Reinigung der Substanzen von Staub geschah durch Destillation (Fig. 4).

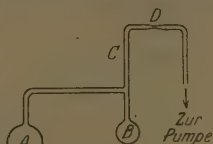


Fig. 4.

A wurde mit Substanz gefüllt, nach Bedarf im Wasser- oder Ölbad erwärmt und unter Evakuieren (etwa 1 mm Quecksilber) möglichst langsam nach B destilliert. Mit dem Destillat wurde B ausgespült und durch Neigen des Gefäßes die Substanz nach A zurückgebracht. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation wurde B endgültig voll destilliert und bei D abgeschmolzen. Bei einigen leichter flüchtigen Substanzen befand sich an C ein kleiner Rückflusskühler. Trotz sorgfältiger Reinigung von B waren bei mehreren Stoffen, die erst über 135° übergingen²⁾, einige szintillierende Teilchen nicht zu entfernen, doch liess sich an Laurinsäureäthylester, bei dem vollständige Reinigung möglich war, feststellen, dass diese wenigen Teilchen auf die Depolarisation keinen messbaren Einfluss hatten. Um etwaiges Fluoreszenzlicht zu vermeiden, wurden in den Primär- oder Sekundärstrahlengang Farbfilter eingeschaltet — primär zur Absorption der erregenden kurzwelligen, sekundär der erregten längerwelligen Strahlung — und nur, wenn dadurch der Ablesewinkel φ nicht merklich beeinflusst wurde, wegen der viel höheren Intensität im weissen Licht gemessen. Δ wurde aus dem Mittelwert von mindestens 15 Winkelablesungen berechnet. Über die Herkunft der einzelnen Substanzen finden sich Angaben weiter unten. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Resultate.

¹⁾ R. GANS, I. C. KRISHNAN, Philos. Mag. 50, 697. 1925. CABANNES und GRANIER, C. r. Nr. 14. 1926. ²⁾ Stearin- und Palmitinsäure mit ihren Estern, sowie Benzophenon, *p*-Methoxybenzophenon und Triphenylmethan.

Tabelle 1.

Substanz	Farbfilter	$\Delta = \lg^2 \varphi$	$\bar{\theta} = \frac{\Delta}{1-\Delta}$	t°
1. Acetophenon	—	0.683	2.16	18
2. Benzophenon	—	0.619	1.63	18
	—	0.608	1.50	45
3. p-Methoxybenzophenon . . .	—	0.743	2.89	17
4. Propenylbenzol	—	0.713	2.48	18
	grün prim.	0.68	2.1	
5. Diphenyl	—	0.685	2.16	75
6. Dibenzyl	—	0.618	1.62	60
7. Triphenylmethan	—	0.498	0.993	95
8. Naphthalin	—	0.689	2.22	85
9. Dekalin	—	0.186	0.228	20
	grün prim.	0.176	0.214	
10. Stearinsäures Äthyl	—	0.306	0.441	40
	grün prim.	0.220	0.282	
11. Palmitinsäures Äthyl	„	0.260	0.352	30
12. Laurinsäures Äthyl	„	0.278	0.385	20
13. Ölsäures Äthyl	„	0.42	0.72	20
14. Stearinsäure	—	0.428	0.749	70
	grün prim.	0.311	0.452	
15. Palmitinsäure	—	0.410	0.695	65
	grün prim.	0.294	0.417	

1. Acetophenon, bezogen von Kahlbaum. Reinigung erfolgte durch Destillation im vorher zugeschmolzenen evakuierten Gefäß bei 80 bis 85°. BANERJEE¹⁾ findet $\Delta = 0.70$.

2. Benzophenon wurde nach der Synthese von FRIEDEL-CRAFTS hergestellt und hatte einen Schmp. von 46.5°. Es liess sich im Vakuum bis auf Zimmertemperatur unterkühlen, d. h. unter den Gefrierpunkt der metastabilen Modifikation. Die endgültige Reinigung erfolgte bei einer Badtemperatur von 115 bis 120°.

3 und 4. p-Methoxybenzophenon F. 62° und Propenylbenzol wurden mir teilweise aus dem hiesigen Chemischen Institut überlassen. Ersteres liess sich gleichfalls im Vakuum stark unterkühlen. Seine Reinigung erfolgte bei einer Badtemperatur von 140°, die des letzteren bei 30°.

5. Diphenyl wurde durch Leiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr²⁾ dargestellt. F. 70.5°. Reinigung bei 90 bis 95°.

6. Dibenzyl. Darstellung aus Benzylchlorid und Natrium³⁾. F. 52°. Reinigung bei 95°.

7. Triphenylmethan wurde von Kahlbaum bezogen. F. 91°.

8. Naphthalin D.A.B. 6. Destillation im zugeschmolzenen Gefäß bei 90°. F. 80°.

¹⁾ BANERJEE, Indian J. Phys. 2, Part 1, 57. 1927. ²⁾ HOUBEN-WEYL, Arbeitsmethoden. 1. Aufl., 2, 593. ³⁾ COMEY, Ber. 23, 1115.

9. Dekalin wurde durch Fraktionieren eines technischen Produkts erhalten, wobei der Hauptanteil unter gewöhnlichem Druck bei 186 bis 187° überging, während HÜCKEL¹⁾ für reines trans-Dekalin Kp. 185° fand. Das von mir untersuchte Produkt wich in Dichte und Brechungsindex von dem HÜCKELschen Präparate ab. Reinigung bei 40 bis 45°.

10 und 11. Stearinsäure- und Palmitinsäureäthylester wurden aus den von Kahlbaum bezogenen Säuren hergestellt. F. 33·8° bzw. 23·1°. Reinigung bei 170°.

12. Laurinsäureäthylester wurde von Kahlbaum bezogen. Reinigung durch Destillation im Wasserbad.

13. Ölsaures Äthyl wurde aus Ölsäure hergestellt und enthielt geringe Mengen der freien Säure. Im weissen Licht erschienen die beiden Gesichtsfeldhälften des Photometers verschieden gefärbt, was sich als molekularer Dichroismus deuten lässt, während ein in den primären Strahlengang geschaltetes grünes Farbfilter die Intensität so stark herabsetzte, dass die Ablesung von φ um $\pm 1^\circ$ unsicher wurde.

14 und 15. Stearin- und Palmitinsäure wurden von Kahlbaum bezogen und bei etwa 160° destilliert. F. 68 bzw. 60°.

Dielektrizitätskonstante und Dispersion.

Um über das Vorhandensein permanenter elektrischer Momente in den Molekeln der untersuchten Substanzen, und damit über die Wahrscheinlichkeit einer Assoziation, etwas aussagen zu können, wurde bei einigen von ihnen der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten (DK) untersucht. Nimmt man in einem Molekül nur quasi-elastisch gebundene Elektronen an, so muss der Ausdruck

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{d} = b \quad (1)$$

eine von der Temperatur unabhängige Konstante sein, wobei ϵ die DK und d die Dichte bedeutet. Die häufige Inkonzanz obigen Ausdrucks erklärt DEBYE (loc. cit.) durch das Vorhandensein von Dipolen, wodurch bei Anlegen eines Feldes die Moleküle bestrebt sein werden, durch Drehung Lagen möglichst geringer potentieller Energie einzunehmen. Die Beziehung von DEBYE lautet

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{T}{d} = a + bT. \quad (2)$$

Die linke Seite in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur stellt danach eine gerade Linie dar. b entspricht der Konstante in der Gleichung (1) von CLAUSIUS-MOSOTTI, a ist ein Mass für das Dipolmoment, und zwar gilt für jedes Molekül

$$\mu^2 = aG \frac{9k}{4\pi N_0}. \quad (3)$$

¹⁾ HÜCKEL, Ber. 58, 1449.

μ ist das Dipolmoment, G das Molekulargewicht, N_0 die Avogadro'sche Zahl, k die Boltzmann'sche Konstante. Die Theorie für Flüssigkeiten wurde von Gans¹⁾ unter Berücksichtigung des molekularen Feldes vervollständigt. Beide Theorien gelten nur bei fehlender Assoziation. Der Begriff „Assoziation“ ist dabei weiter gefasst, als es im chemischen Sinne üblich ist. Von dem Auftreten van der Waals'scher Kräfte angefangen bis zur Zusammenlagerung von Molekülen zu definierten Verbindungen bestehen Übergänge, die man alle unter dem Namen „Assoziation“ zusammenfassen kann. Besonders Dipole werden sich mit den ungleichnamigen Enden leicht zusammenlagern oder mindestens in kleinen gegenseitigen Abständen länger verweilen als in grossen.

Den Beitrag C der Elektronenschwingungen zur elektrischen Polarisierung kann man aus der Dispersion im sichtbaren Gebiet berechnen aus der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \frac{C}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}, \quad (4)$$

wobei λ_0 die ultraviolette Eigenschwingung ist. Unter der Voraussetzung, dass nur eine einzige im Molekül vorhanden ist, lässt sich C aus den Brechungsindices für zwei verschiedene Wellenlängen berechnen. C entspricht der Konstante in der Clausius-Mosottischen bzw. der Grösse b der Debye'schen Formel, falls kein Ultrarotbeitrag vorhanden ist.

Die Messung der DK geschah mittels ungedämpfter Schwingungen. Die Schaltung ist aus Fig. 5 ersichtlich. Es bedeuten AB Anodenbatterie (20 Volt), Am Milliampereometer, Bl Blockkondensatoren, E Erde, R Doppelgitterröhre (Telefunken RE 072), G Gitter, RG Raumladegitter, A Ausschalter, HB Heizbatterie (2 Volt), W Widerstand, S Silitstab von 2 Megohm, L_1 Selbstinduktionsspulen (Honigwabenspulen mit 75 Windungen), L_2 Koppelungsspulen mit zwei Windungen, D Detektor, V Verstärker, T Telefon, MK Messkondensator, VK Versuchskondensator, U Umschalter. I und II sind zwei interferierende Schwingungskreise; II (nicht gezeichnet) ist ebenso gebaut wie I , nur mit dem Unterschiede, dass der Versuchskondensator fehlt und an Stelle des Messkondensators sich ein Drehkondensator mit Feineinstellung befindet. I und II sind durch L_2 lose gekoppelt, so

¹⁾ R. Gans, Ann. Phys. 64, 481. 1921.

dass bei Überlagerung der Schwingungen nach Gleichrichtung ein Differenzton im Telefon hörbar wird. Der Sender *I* war mit einem geerdeten Blechmantel umgeben. Auch der Mess- und Versuchskonden-

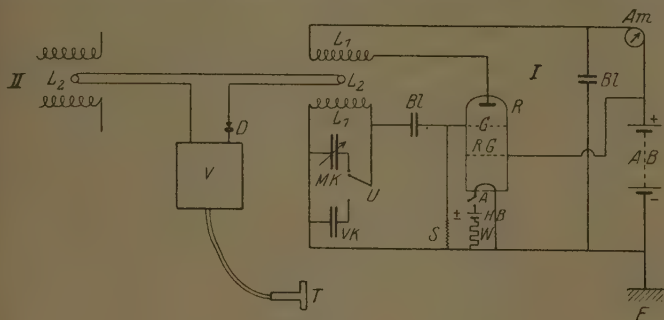


Fig. 5.

densator, die sich ausserhalb der den ganzen Sender umgebenden Schutzhülle befanden, waren so gebaut, dass der geerdete Teil gleichzeitig als elektrostatischer Schutz für den ganzen Kondensator diente.

Bei der Messung wurde der Versuchskondensator *VK* mittels des Umschalters *U* durch den geeichten Messkondensator substituiert. Dabei wurde immer von derselben Seite her auf Verschwinden des Schwebungstones eingestellt. Zur Messung diente ein Zylinderkondensator nach GERDIEN. Seine Messgenauigkeit betrug 0.6 cm, was bei einer DK von 2 etwa 0.5 % entsprach¹⁾.

Den zerlegten Flüssigkeitskondensator *VK* zeigt Fig. 6. Zweck dieser Konstruktion war, einen Kondensator herzustellen, der bei Anwendung geringer Flüssigkeitsmengen genügende Kapazität zeigte und sich zur Reinigung leicht auseinandernehmen liess. Fig. 6a zeigt den äusseren geerdeten Teil. Es ist ein Hohlzylinder aus Messing; seitlich



Fig. 6a.

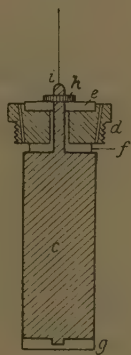


Fig. 6b.

Es ist ein Hohlzylinder aus Messing; seitlich

¹⁾ Dies ist auch die Relativgenauigkeit der Messung.

befindet sich ein Ansatzrohr zum Einfüllen der Flüssigkeit. Den inneren Teil zeigt Fig. 6b. c ist ein oben und unten geschlossener Messingzylinder, der isoliert durch den Konus d hindurchgeführt und durch eine Schraubenmutter h und zwei Glasplatten e und f in seiner Lage festgehalten wird. Am unteren Ende von c greift ein kleiner Zapfen in das Loch einer Glasplatte g , die genau in den Aussenzylinder eingepasst ist, ebenfalls zum Schutz gegen seitliche Verschiebung. Von i führt ein 0.1 mm dicker Kupferdraht zum Umschalter. Der Konus d enthält zwei Bohrungen, um der Flüssigkeit den Durchtritt zu gestatten. d wird in den äusseren Kondensatorteil an der Stelle k fest eingeschraubt. Der Abstand zwischen den beiden Zylindern beträgt 1 mm, die Höhe des inneren 12 cm. Der Kondensator wurde vergoldet, jedoch blieben trotz Wiederholung der Operation schwer zugängliche Stellen wie Gewinde zum Teil unvergoldet, was sich bei Untersuchung von Stearinsäure unangenehm bemerkbar machte. Nach dem Zusammensetzen wurde stets die Leerkapazität des Kondensators, natürlich einschliesslich der kleinen durch die Zuleitungen bedingten Korrektur, gemessen und dann die Substanz eingefüllt bis zu einer in der Höhe der in Fig. 6a punktierten Linie angebrachten Marke. Durch Wärmeausdehnung hervorgerufene Niveauänderungen veränderten dann die Kapazität nicht mehr merklich. Als Temperaturbad diente ein mit Zylinderöl gefülltes Dewargefäss, in dem sich ein Heizwiderstand und zwei Turbinenrührer befanden. Bei Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des leeren VK zeigte sich, dass nur bis 155° die Kapazität mit Sicherheit reproduzierbar war. Die Eichung des VK erfolgte mit Benzol, wobei gleichzeitig die Kapazitäten der Zuleitungen eliminiert wurden. Nennt man nämlich die Kapazität des VK in Luft C_1 , die des Messkondensators, wenn auf gleichen Schwebeston eingestellt war, C_2 , die Kapazitäten ihrer Zuleitungen c_1 bzw. c_2 , so gilt, falls die Zuleitungen durch Einbringen der Flüssigkeit ihre Kapazität gegen Erde nicht merklich ändern, $C_1 + c_1 = C_2 + c_2$, wenn VK mit Luft gefüllt war, $\epsilon C_1 + c_1 = C_2 + \Delta C_2 + c_2$, wenn VK mit Flüssigkeit gefüllt war.

Daraus ergibt sich $C_1 = \frac{\Delta C_2}{\epsilon - 1}$, wobei ΔC_2 die Kapazitätsänderung des Messkondensators ist, die dazu dient, nach Einfüllen der Eichsubstanz in den VK den ursprünglichen Ton wiederherzustellen. Zu beachten ist, dass die Kapazität der Zuleitungen bei Füllung des VK mit Dielektricum, deren DK stark von der der Eichflüssigkeit (Benzol)

abweichen, sicher nicht als konstant angesehen werden darf. Da aber die höchste gemessene DK 3·4, die des Benzols 2·3 betrug und C_1 in Luft gleich 50 cm war, so kann der durch die Veränderung der Zuleitungskapazitäten bedingte Fehler nur sehr klein gewesen sein.

Zur Auswertung der Resultate bedurfte es ausserdem der Kenntnis der Dichten der untersuchten Substanzen. Soweit diese in dem fraglichen Temperaturbereich nicht bekannt waren, wurden sie mittels eines Dilatometers aus Jenaer Glas 59 III gemessen, dessen Capillare so dimensioniert war, dass die Messgenauigkeit $\pm 0\cdot5^0/_{00}$ betrug.

Messungen.

Tabelle 2. Diphenyl (Molgew. $G=154\cdot1$).

t	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$
75	2·53	0·991	0·341
108	2·48	0·963	0·343
132	2·43	0·943	0·342
155	2·39	0·925	0·342

Molekularpolarisation $P=52\cdot7$.

Mittel $b=0\cdot342$

In dem Intervall zwischen 75 und 155° ist die CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Beziehung merklich erfüllt. Die Dichten entstammen einer Messreihe von BOLLE und GUY¹⁾.

Die Konstante C der Formel (4) ist nach Dispersionsmessungen von PERKIN²⁾ berechnet für $t=99^\circ$ und $d^{99}=0\cdot97165$. Die aus C abgeleitete Molekularrefraktion, die bei dipollosen Substanzen gleich der Molekularpolarisation sein sollte, ist $M_\infty = C \cdot G = 49\cdot65$. Es ergibt sich $\lambda_0 = 136\cdot15 \mu\mu$; $C = 0\cdot32239$. Die Differenz zwischen diesem Wert und b , d. h. 0·020, ist also als Ultrarotbeitrag anzusehen³⁾.

Tabelle 3.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434·05	1·61158	0·35757	0·35757
486·13	1·59441	0·34943	0·34982
656·28	1·56841	0·33689	0·33689

¹⁾ BOLLE, Guy C 1, 868. 1905.

²⁾ PERKIN, Soc. 1896. S. 1230.

³⁾ Der Wert des Ultrarotbeitrags ist infolge seiner Eigenschaft als Differenzglied recht unsicher.

Bei Diphenyl stimmt die beobachtete Dispersion mit der berechneten schlechter als bei allen anderen Substanzen; vielleicht hängt das mit dem Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen zusammen.

Tabelle 4. Dibenzyl ($G=182.1$).

t	ε	d	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{1}{d}$
58	2.47	0.958	0.343
85	2.42	0.939	0.342
120	2.36	0.913	0.342
147	2.32	0.891	0.343
178	2.265	0.867	0.342

 $P = 62.35.$ Mittel $b = 0.3424.$

Auch hier ist entsprechend dem symmetrischen Bau des Moleküls kein Moment nachweisbar. Aus der Lichtbrechung¹⁾ und aus der Dichte $d = 0.9416$ bei 80.6° berechnet sich $\lambda_0 = 119.56$; $C = 0.31909$; $M_\infty = 58.09$. Ultrarotbeitrag: $0.342 - 0.319 = 0.023$.

Tabelle 5.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$ beob.
486.13	1.55257	0.33963
656.28	1.53385	0.33004

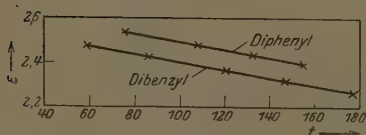


Fig. 7a.

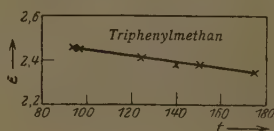


Fig. 7b.

Tabelle 6. Triphenylmethan ($G=244.1$).

t	ε	d	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{1}{d}$
94	2.46	1.018	0.322
97	2.45	1.016	0.321
124	2.405	0.995	0.321
140	2.385	0.982	0.322
150	2.38	0.975	0.323
175	2.35	0.956	0.325

 $P = 78.7.$ Mittel $b = 0.3223.$

¹⁾ ELJKMANN, Rec. 12, 185.

$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$ ist merklich konstant. Aus der von PERKIN¹⁾ bei 99° gemessenen Dichte $\bar{d} = 1.01405$ und der Dispersion berechnet sich $\lambda_0 = 124.08 \mu\mu$ und $C = 0.31546$; $M_\infty = 76.99$.

Ultrarotbeitrag: $0.322 - 0.315 = 0.007$.

Tabelle 7.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\bar{d}}$	
		beob.	ber.
434.05	1.61364	0.34354	0.34354
486.13	1.59965	0.33720	0.33745
656.28	1.57779	0.32716	0.32716

Tabelle 8. Dekalin ($G = 138.1$).

t	ε	\bar{d}	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\bar{d}}$
20	2.11	0.883	0.306
45	2.07	0.864	0.304
83	2.02	0.837	0.303
115	1.99	0.813	0.305
175	1.91	0.769	0.303

$P = 42.0$.

Mittel $b = 0.3042$.

Der Ausdruck der vierten Spalte ist konstant. Die Dichten sind einer Arbeit von HERZ²⁾ entnommen — der Wert bei 175° ist extrapoliert — und beziehen sich auf trans-Dekalin. Bei Zimmertemperatur

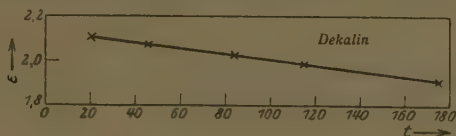


Fig. 8.

stimmt die Dichte bis auf eine Einheit der dritten Dezimale mit der meines Präparats überein. Die optischen Daten seien nur für cis-Dekalin mitgeteilt, da die Angaben für trans-Dekalin³⁾ in der Literatur

¹⁾ PERKIN, Soc. 1896, S. 1230.

²⁾ HERZ, Z. physikal. Chem. 101, 269. 1922.

³⁾ Das reinste trans-Dekalinpräparat stammt wohl von HÜCKEL Ber. 58, 1449.

voneinander abweichen. Nach Messungen von AUWERS¹⁾ erhält man aus der Dispersion bei 18° und der Dichte $d = 0.8952$ mit $\lambda_0 = 87.655 \mu\mu$; $C = 0.31039$; $M_\infty = 42.86$.

Tabelle 9.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434.05	1.49154	0.32382	0.32382
486.13	1.48638	0.31354	0.31370
656.28	1.47789	0.31614	0.31614

Fig. 7 bis 8 zeigen die DK der vier letztgenannten Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 10. Stearinsäures Äthyl ($G = 312.3$).

t	T	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{d}$
48	321	2.92	0.839	0.466	149.4
100	373	2.69	0.800	0.449	167.7
138	411	2.56	0.774	0.442	181.8
167	440	2.48	0.754	0.438	192.7

Aus der bei 36.3° gemessenen Dichte $d = 0.8481$ und Lichtbrechung ergibt sich mit $\lambda_0 = 87.68 \mu\mu$; $C = 0.30328$; $M_\infty = 94.71$.

Tabelle 11.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434.05	1.44886	0.31618	0.31618
486.13	1.44435	0.31342	0.31347
656.28	1.43681	0.30879	0.30879

Die CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Beziehung ist nicht erfüllt. Dagegen lässt sich $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{d}$ als lineare Funktion der absoluten Temperatur darstellen, wie auch bei den folgenden Substanzen (siehe Fig. 9). Der Anteil b der Polarisationslektronen lässt sich aus der Neigung dieser

¹⁾ AUWERS, Ber. 46, 2990.

eraden (siehe Gleichung 2) berechnen. $b=0.342$. Aus dem Abschnitt $a=30$ auf der Ordinatenachse ergibt sich das Dipolmoment nach der Formel (3) $\mu^2 = aG \frac{9k}{4\pi N_0}$ zu $\mu = 1.2 \cdot 10^{-18}$. Der durch die Verschiebungselektronen allein bedingte Anteil der Molekularpolarisation ist $P'=107$.

Ultrarotbeitrag: $0.342 - 0.303 = 0.039$.

Tabelle 12. Palmitinsaures Äthyl ($G=284.3$).

t	T	ϵ	d	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{d}$	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{T}{d}$
30	303	3.07	0.854	0.478	144.8
69	342	2.875	0.822	0.467	159.7
104	376	2.71	0.798	0.455	171.1
144	417	2.57	0.770	0.447	186.4
182	455	2.455	0.742	0.440	200.2

Auch hier ist ein Moment vorhanden. Aus Fig. 9 ergibt sich $=0.375$; $a=32$; $\mu = 1.2 \cdot 10^{-18}$; $P'=107$. Aus der Dichte bei $27^\circ = 0.8545$ und der Lichtbrechung (n_D wurde bei 26.3° gemessen; $=0.8550$) ergibt sich mit $\lambda_0 = 88.62 \mu\mu$; $C=0.30168$; $M_\infty = 85.77$.

Tabelle 13.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434.05	1.45050	0.31480	0.31480
486.13	1.44610	0.31195	0.31205
656.28	1.43812	0.30728	0.30728

Ultrarotbeitrag: $0.375 - 0.302 = 0.073$.

Tabelle 14. Laurinsaures Äthyl ($G+228.2$).

t	T	ϵ	d	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{d}$	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{T}{d}$
20	293	3.44	0.862	0.520	152.4
60	333	3.16	0.831	0.503	167.3
101	374	2.91	0.802	0.485	181.5
143	416	2.73	0.774	0.473	196.8

Ein Dipolmoment ist vorhanden. Nach Fig. 9 ist $b=0.362$; $a=47$; $=1.3 \cdot 10^{-18}$; $P'=82.6$. Aus der Dichte bei 19.9° $d=0.8622$ und der Dispersion erhält man mit $\lambda_0 = 87.29 \mu\mu$; $C=0.29537$; $M_\infty = 67.40$.

Tabelle 15.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434.05	1.44357	0.30782	0.30782
486.13	1.43925	0.30522	0.30520
656.28	1.43178	0.30069	0.30069

Ultrarotbeitrag: $0.362 - 0.295 = 0.067$.

Tabelle 16. Ölsaures Äthyl ($G = 310.3$).

t	T	ε	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{d}$
28	301	3.17	0.866	0.486	146.3
60	333	3.00	0.843	0.475	158.0
89	362	2.87	0.822	0.467	169.0
122	395	2.72	0.799	0.457	180.5
150	423	2.63	0.779	0.452	191.2

Ein Dipolmoment ist vorhanden. Nach Fig. 9 ist $b = 0.367$; $a = 36$; $\mu = 1.35 \cdot 10^{-18}$; $P' = 114$. Aus der Dichte bei 19° $d = 0.8748$ und der Dispersion ergibt sich mit $\lambda_0 = 91.86 \mu\mu$; $C = 0.30252$; $M_\infty = 93.87$.

Tabelle 17.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434.05	1.46618	0.31670	0.31670
486.13	1.46097	0.31336	0.31372
656.28	1.45230	0.30856	0.30856

Ultrarotbeitrag: $0.367 - 0.303 = 0.064$.

Fig. 9 stellt $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{d}$ als Funktion der absoluten Temperatur dar.

Die Ziffern bedeuten:

- 1 Stearinsäureester,
- 2 Palmitinsäureester,
- 3 Ölsäureester,
- 4 Laurinsäureester.

Von einer Untersuchung der Ketone und freien Säuren wurde abgesehen, da wegen ihrer hohen DK und der Leitfähigkeit der erste-

ren sich der Flüssigkeitskondensator als ungeeignet erwies, während Stearin- und Palmitinsäure den Kondensator unter Auflösung von Kupfer angriffen, besonders bei Temperaturen von über 100°.

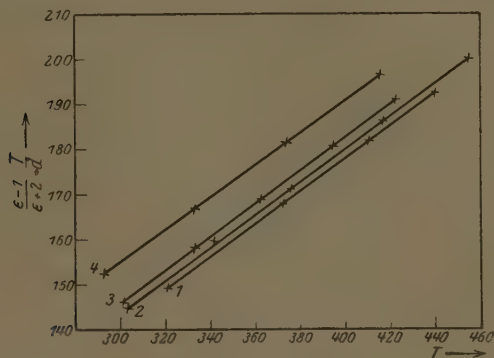


Fig. 9.

Tabelle 18. Stearinsäure.

t	ϵ	d	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{1}{d}$	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{T}{d}$
67	2.32	0.846	0.361	123
100	2.26	0.828	0.357	136

Grosse Genauigkeit ist diesen Werten nicht beizumessen. Falls ein Moment vorhanden ist, scheint es nur klein zu sein.

Naphthalin.

An Naphthalin wurden keine Messungen gemacht, doch liegen Messungen von WILLIAMS¹⁾ vor, der durch Anwendung der DEBYE'schen Dipoltheorie auf binäre Flüssigkeitsgemische für Naphthalin und Schwefelkohlenstoff den Wert $\mu = 0.69 \cdot 10^{-18}$ und in Hexan $\mu = 0.72 \cdot 10^{-18}$ für das Moment findet. Allerdings bezeichnet er die Existenz noch als fraglich.

Acetophenon und Benzophenon.

Acetophenon und Benzophenon enthalten mit grosser Wahrscheinlichkeit Dipolmomente. Ausser durch Analogie zu Aceton kann

¹⁾ WILLIAMS, Physikal. Ztschr. 29, 174. 1928. WILLIAMS and OGG., J. Amer. Chem. Soc. 50, 94. 1928.

man darauf schliessen durch Vergleich der auf die Frequenz Null extrapolierten Refraktion C mit der Polarisation $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$. Bei 20° fand WALDEN¹⁾ für Acetophenon $\varepsilon = 18.1$ und für Benzophenon $\varepsilon = 13.3$. Die optischen Daten finden sich bei AUWERS und EISEN-LOHR²⁾.

Acetophenon ($G = 120.1$).

Aus der Dichte $d = 1.0277$ bei 19.6° und der Dispersion erhält man mit $\lambda_0 = 123.1 \mu\mu$; $C = 0.28944$; $M_\infty = 34.76$.

Tabelle 19.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434.05	1.56027	0.31475	0.31475
589.30	1.53418	0.30255	0.30264
656.28	1.53876	0.29999	0.29999

Benzophenon. ($G = 182.1$).

Aus der Dichte $d = 1.1076$ bei 23.4° und der Dispersion der Schmelze im labilen Zustand erhält man mit $\lambda_0 = 132.6$; $C = 0.29560$; $M_\infty = 53.83$.

Tabelle 20.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$	
		beob.	ber.
434.05	1.64190	0.32605	0.32605
486.13	1.62519	0.31927	0.31938
656.28	1.59836	0.30819	0.30819

Ein Vergleich zeigt den Unterschied. Acetophenon: $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d} = 0.83$; $C = 0.29$. Von gleicher Grösse ist die Differenz für Benzophenon: $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d} = 0.73$; $C = 0.30$.

¹⁾ WALDEN, Z. physikal. Chem. 70, 569. 1909. ²⁾ AUWERS und EISEN-LOHR, J. pr. Chem. 82, 65. 1910. Ber. 44, 3207. 1911, zit. nach LANDOLT-BÖRN-STEIN.

Unter der Voraussetzung, dass die Extrapolation auf unendlich lange Wellen hier zulässig ist, muss man diesen beiden Substanzen in Dipolmoment zusprechen, denn diese Unterschiede sind schwerlich durch die Ultrarotschwingungen zu erklären.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Um die bezüglich der Depolarisation erhaltenen Resultate miteinander zu vergleichen, ist es zweckmässig, die Stoffe nach steigendem Depolarisationsgrad anzuordnen. In Tabelle 21 ist dieses mit einer Reihe zyklischer Kohlenwasserstoffe geschehen, weil bei diesen infolge der fehlenden oder sehr kleinen Dipolmomente am ehesten Schlüsse auf die „Gestalt“ der Einzelmolekel zulässig sind. Die eigenen Messungen sind in Tabelle 21 durch Werte anderer Autoren ergänzt¹⁾.

Tabelle 21.

Substanz	$\Delta \cdot 100$	Substanz	$\Delta \cdot 100$
Cyclohexan	8	Äthylbenzol	52.5
Dekalin	17.6	<i>m</i> -Xylol	55
Cyclohexen	22.5	<i>p</i> -Xylol	60
<i>o</i> -Xylol	39	Dibenzyl	62
Benzol	44	Diphenyl	68
Triphenylmethan	50	Naphthalin	69
Toluol	50.5		

Man sieht am Beispiel des vollkommen hydrierten Benzols und Naphthalins, dass der Ringschluss als solcher noch nicht massgebend ist für einen hohen Depolarisationsgrad. Erst wenn das Molekül durch Doppelbindungen eine gewisse Starrheit erhält, wächst Δ stark an. Alle bisher untersuchten aromatischen Verbindungen haben einen Depolarisationsgrad mindestens von der Grössenordnung des Benzols. Es bestehen aber je nach den Substituenten am Benzolkern und ihrer Stellung zueinander feinere Unterschiede. Auf die Verschiedenheit der drei Xylole wurde schon von anderer Seite²⁾ aufmerksam gemacht. Auffällig ist, dass der Wert für Äthylbenzol merklich kleiner ist als für *p*-Xylol, während man an Hand des Formelbildes für beide nahezu gleich grosse Abweichung von der Kugelgestalt erwarten sollte. Bemerkenswert ist weiter, dass *p*-Xylol und Dibenzyl nahezu gleiche Depolarisation zeigen, während der Wert für Diphenyl höher liegt,

¹⁾ R. GANS, Z. Physik 30, 231. 1924. KRISHNAN, l. c. BANERJEE, l. c. CANNES und GRANIER, l. c. ²⁾ Siehe KRISHNAN oder GANS, l. c.

und gleich dem für Naphthalin ist. Eine qualitative Erklärung liefert die Annahme, dass im Dibenzylmolekül die Benzylreste gegeneinander drehbar sind, so dass die beiden Benzolringe nicht in einer Ebene zu liegen brauchen, was bei Naphthalin nach BRAGG¹⁾ im Kristall, und da dieser ein Molekülgitter besitzt, vermutlich auch in der Flüssigkeit der Fall ist. Sicherlich ist das Diphenyl²⁾ planer gebaut als das Dibenzyl. Dass Triphenylmethan einen verhältnismässig geringen Wert der Depolarisation hat, erklärt sich zwanglos aus der räumlichen Anordnung der Gruppen um das Methankohlenstoffatom. Bei den untersuchten aliphatischen Estern ist Δ von gleicher Grössenordnung, fällt aber mit zunehmender Kettenlänge ab. Im Ölsäureester wirkt die Doppelbindung stark depolarisationserhöhend. Stearin- und Palmitinsäure haben eine Depolarisation von 31 bzw. 29 %, doch lassen sich hieraus wegen der bei den Estern sicher vorhandenen Dipole³⁾ nicht ohne weiteres Schlüsse auf den Molekülbau ziehen. Zum Schlusse seien noch einmal die Substanzen zusammengestellt, deren DK gemessen wurde. Ein Moment liess sich nicht nachweisen bei Diphenyl, Dibenzyl, Triphenylmethan und Dekalin. Bei folgenden Substanzen wurde ein Dipolmoment nachgewiesen⁴⁾:

Tabelle 22.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$
Stearinsäures Äthyl	1.2
Palmitinsäures Äthyl	1.2
Laurinsäures Äthyl	1.3
Ölsäures Äthyl	1.35

Wie auch Fig. 9 zeigt, nimmt das Moment mit abnehmender Kettenlänge zu. Die Doppelbindung im Ölsäureester wirkt vergrössernd auf das Moment. Sehr gross dürfte bei den letztgenannten Stoffen die Assoziation nicht sein, da die DEBYESche Beziehung innerhalb der Messgenauigkeit erfüllt ist.

¹⁾ Siehe z. B. EWALD, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1. Aufl., S. 320ff.

²⁾ Zu einer gestreckten Anordnung der Benzolkerne im Benzidin kommt KUHN (Ber. 59, 488) auf Grund von Messungen der Dissoziationskonstanten.

³⁾ Aus demselben Grunde fällt auch ein Vergleich mit den Resultaten LANGMUIRS (J. Amer. Chem. Soc. 39, 1848) betreffend die absoluten Dimensionen der Moleküle aliphatischer Säuren, fort, da LANGMUIR durch Verwendung monomolekularer Schichten die Assoziation ausschaltet.

⁴⁾ Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass eine völlig einwandfreie Berechnung des Dipolmoments nur an Gasen oder verdünnten Lösungen möglich ist.

Zusammenfassung.

1. Der Depolarisationsgrad von 15 organischen Substanzen in flüssigem Zustand wird gemessen.
2. Es werden einige Zusammenhänge zwischen Depolarisationsgrad und chemischer Konstitution besprochen.
3. An neun Flüssigkeiten wird der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten gemessen.
4. Auf Grund der Dipoltheorie von DEBYE lassen sich in den gemessenen flüssigen Kohlenwasserstoffen keine Dipolmomente nachweisen, während die untersuchten aliphatischen Ester solche besitzen.
5. Mit Hilfe der Dispersion im sichtbaren Gebiet wird der ultraviolette und ultrarote Beitrag der Eigenfrequenz der Moleküle berechnet; letzterer ist allerdings recht unsicher.

Königsberg, II. Physikalisches Institut.

Elektrische Dipolmomente von organischen Molekülen¹⁾.

Von

J. Estermann.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 28.)

Die verschiedenen Methoden zur Berechnung elektrischer Dipolmomente aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten und ihre Fehlerquellen werden besprochen. Ferner wird über die Bestimmung der elektrischen Dipolmomente bei einer Anzahl organischer Moleküle berichtet und anschliessend daran werden einige Beziehungen zwischen dem elektrischen Moment und dem Bau der Moleküle diskutiert.

[Das elektrische Dipolmoment organischer Moleküle ist in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden. Die Messungen und Berechnungen der einzelnen Beobachter, die zum Teil nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden sind, haben jedoch in vielen Fällen stark voneinander abweichende Ergebnisse geliefert. In Anbetracht der grossen Bedeutung, die eine genaue Kenntnis der Dipolmomente für manche Probleme der chemischen Struktur hat, sollen daher im ersten Teil dieser Arbeit die üblichen Bestimmungsmethoden und ihre Fehlerquellen erörtert werden, während im zweiten Teil über neue Messungen an organischen Substanzen, die einige Anhaltspunkte für die oben genannten Probleme geben, berichtet werden soll.

I. Die üblichen Methoden zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten.

Bezeichnet man die Dielektrizitätskonstante (DK) mit ϵ , die Dichte mit d und das Molekulargewicht mit M , so sollte nach der Theorie von CLAUSIUS und MOSOTTI die elektrische Polarisierbarkeit pro Mol

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (1)$$

von Druck und Temperatur unabhängig sein, und zwar sowohl bei Flüssigkeiten wie bei Gasen. Die zahlreichen Abweichungen von

¹⁾ Vorgetragen auf der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Kiel am 7. Juli 1928.

diesem Gesetz hat dann DEBYE¹⁾ auf die Existenz elektrischer fester Dipole zurückgeführt und eine Theorie analog der Theorie des Paramagnetismus entwickelt. Nach dieser besteht die molekulare Polarisierbarkeit P (auch Molekularpolarisation genannt) aus zwei Anteilen,

$$P = P' + P'' \quad (2)$$

von denen der erste

$$P' = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \quad (3)$$

den Anteil der permanenten Dipole, der zweite

$$P'' = \frac{4\pi}{3} N \cdot \gamma \quad (4)$$

den Anteil der Elektronenverschiebung zur dielektrischen Polarisation gibt (μ ist das elektrische Moment, γ die Polarisierbarkeit eines Moleküls, N die LOSCHMIDTSche Zahl, k die BOLTZMANNsche Konstante und T die absolute Temperatur). Nach einem Vorschlag von SOMMERFELD wird P' auch als paraelektrischer, P'' im Gegensatz dazu als dielektrischer Anteil bezeichnet. Während P'' unabhängig von der Temperatur ist, ist P' umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, man kann also setzen

$$P = \frac{B}{T} + A, \quad (2a)$$

wo
$$A = P'' = \frac{4\pi}{3} N \cdot \gamma$$

und
$$B = P' \cdot T = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu^2}{3k} \text{ ist.}$$

Zur Bestimmung des Dipolmomentes μ ist es also erforderlich, zunächst die gesamte Polarisierbarkeit P zu bestimmen und sie dann in den paraelektrischen Anteil P' und den dielektrischen Anteil P'' zu zerlegen²⁾. Für beides sind verschiedene Wege benutzt worden, gegen die zum Teil gewichtige Einwände vorgebracht wurden oder vorzubringen sind. Zunächst soll die Bestimmung von P besprochen werden.

¹⁾ DEBYE, siehe z. B. Handb. d. Radiologie 6, 617. Physikal. Ztschr. 13, 97. 1912.

²⁾ Ob man mit ERRERA (Physikal. Ztschr. 27, 764. 1926) den temperaturunabhängigen Teil von P noch in einen von der Elektronenpolarisation und einen von der Atompolarisation herrührenden zerlegt, spielt bei der Berechnung der Dipolmomente keine Rolle, wenn man hierzu die Temperaturabhängigkeit von P benutzt.

Bei Gasen und Dämpfen ist die Berechnung von P nach Formel (1) sicher zulässig. Da in diesem Falle ε sehr nahe gleich 1 ist, geht Formel (1) über in

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \cdot \frac{M}{d}. \quad (5)$$

Da aber bei Gasen und Dämpfen die Messschwierigkeiten recht gross sind und andererseits viele organische Substanzen nicht in Dampf-form untersucht werden können, ist die Zahl der nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen bisher nur sehr gering.

Dagegen sind gegen die Anwendbarkeit der Formel (1) auf Flüssigkeiten Einwände erhoben worden. Zunächst hat DEBYE¹⁾ darauf hingewiesen, dass sie nicht in Fällen angewandt werden darf, in denen Moleküle sich gegenseitig behindern oder assoziieren. Während er aber an dieser Stelle die Anwendung der Formel (1) auf nicht assoziierte Dipolflüssigkeiten, z. B. auf Äther für zulässig hält, wird von ihm später der Standpunkt vertreten, dass sie bei Dipolflüssigkeiten überhaupt nicht benutzt werden darf²⁾. Lediglich im Falle verdünnter Lösungen von dipolhaltigen Substanzen in dipolfreien Lösungsmitteln könne man aus Messungen der DK die Molekularpolarisation P berechnen.

Zu der gleichen Schlussfolgerung kommt SÄNGER³⁾ aus anderen Gründen. Unter Anwendung einer Theorie von GANS⁴⁾ hat zunächst ISNARDI⁵⁾ Äthyl- und Methylalkohol im flüssigen Zustand untersucht und aus seinen Messungen geschlossen, dass diese beiden typischen Dipolverbindungen kein elektrisches Moment besitzen. Der Fehlschluss liegt in erster Linie darin begründet, dass die Theorie von GANS in der von ISNARDI benutzten Form die Assoziation der Moleküle nicht berücksichtigt. Die Alkohole gehören aber zu den typisch assoziierten Flüssigkeiten.

SMYTH⁶⁾ hat dann die Formeln von GANS in einer Weise erweitert, die es gestattet, auch die Assoziation zu berücksichtigen. Allerdings müssen dann der Deformierungsanteil der Polarisierung (P'') und der Moleküldurchmesser aus anderen Beobachtungen (Brechungsexponent, v. D. WAALSSches b bzw. Viskosität) entnommen werden. Nach

1) P. DEBYE, Handb. d. Radiologie 6, S. 622. 2) Vgl. z. B. den Vortrag von

DEBYE auf der 33. Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in München 1928.

3) R. SÄNGER, Physikal. Ztschr. 27, 165. 1926. 4) R. GANS, Ann. Phys. 64, 481.

1921. 5) H. ISNARDI, Z. Physik 9, 153. 1923. 6) CH. P. SMYTH, J. Amer.

Chem. Soc. 46, 215. 1923.

dieser Methode hat nun SMYTH für eine grössere Anzahl von organischen Substanzen die elektrischen Momente berechnet. An seinen Ergebnissen fällt besonders auf, dass er den Kohlenwasserstoffen, insbesondere dem Benzol, ein Moment zuschreibt, während allgemein gerade das Benzol als dipolfreies Molekül gilt.

Es sei nun vorweg bemerkt, dass überhaupt gegen die Grundlagen der Theorie von GANS derartig schwerwiegende prinzipielle Bedenken¹⁾ erhoben worden sind, dass auch GANS ihre Anwendung nur bei tiefen Temperaturen für zweckmässig hält. Da aber alle Messungen von SMYTH sich auf mittlere und hohe Temperaturen beziehen, kommt meines Erachtens schon aus diesem Grunde den von ihm berechneten Dipolmomenten keine besondere Genauigkeit zu. Dazu kommt aber noch, dass die dabei angewandte Kombination von Messungen der DK mit dem optischen Brechungsindex und dem der Viskosität bzw. der v. D. WAALSSchen Konstanten b entnommenen Moleküldurchmesser infolge der dabei möglichen erheblichen Fehler die Zuverlässigkeit der berechneten Momente derartig nachteilig beeinflussen würde, dass irgendwelche Schlüsse aus diesen Momenten nicht gezogen werden sollten, selbst wenn man die theoretischen Grundlagen der Methode für einwandfrei halten würde. Man wird infolgedessen auch dem von SMYTH berechneten Benzolmoment von $0.2 \cdot 10^{-18}$ CGS. nicht allzu viel Realität zuschreiben. Soll man aber so weit gehen wie SÄNGER und den Satz aufstellen, dass allgemein „Rückschlüsse auf das elektrische Moment aus dem thermischen Verhalten der DK einer Flüssigkeit nicht gemacht werden dürfen,“ und dass „zuverlässige Schlüsse auf den Wert des Moments nur aus dem thermischen Verhalten von Gasen und Dämpfen gezogen werden können“? Die erwähnten Resultate von SMYTH allein scheinen nach den oben genannten Bedenken einen derart weitgehenden Schluss nicht zu rechtfertigen. SÄNGER stellt weiter folgende Betrachtung an:

Bildet man bei Benzol den CLAUSIUS-MOSOTTischen Ausdruck

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

so erhält man, wenn man die Messungen der D.K. von GRAFFUNDER²⁾ zugrunde legt, ein Ansteigen von P mit der Temperatur. Im Sinne der Dipoltheorie von DEBYE würde dann μ^2 negativ, μ also imaginär

¹⁾ Vgl. Handb. d. Radiologie 6, 623.
225. 1923.

²⁾ W. GRAFFUNDER, Ann. Phys. 70,

werden. Ein gleiches Resultat ergeben die älteren Messungen von TANGEL¹⁾ über die Temperaturabhängigkeit der DK des Benzols. SÄNGER untersucht nun die Frage, ob eine Änderung des CLAUSIUS-MOSOTTISCHEN Ausdrucks in der Weise, dass für die Konstante des inneren Feldes an Stelle von $\nu = \frac{4\pi}{3}$ ein anderer Wert gesetzt wird, dieses „imaginäre Moment“ zum Verschwinden bringt. P geht dann über in

$$y = \frac{\varepsilon - 1}{1 + c(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{M}{d} = A + \frac{B}{T}, \quad (6)$$

wobei die Konstante des inneren Feldes $\nu = 4\pi c$ jetzt beliebig gewählt werden kann. Untersucht man die Abhängigkeit von y von der Temperatur, so findet man, dass die lineare Beziehung (6) am besten für $c = \frac{1}{3} \left(\nu = \frac{4\pi}{3} \right)$ erfüllt wird. Setzt man dagegen $c = \frac{1}{5.4142}$, so wird $y = A$, also unabhängig von der Temperatur. Für $c = 0$ und $c = 0.1$ nimmt y mit steigender Temperatur ab und man kann aus B elektrische Momente nach der DEBYESCHEN Theorie errechnen. Man würde also erhalten für

$$\begin{aligned} c = 0 & & \mu &= 0.43 \cdot 10^{-18} \\ c = \frac{1}{10} & & \mu &= 0.26 \cdot 10^{-18} \\ c = \frac{1}{5.4142} & & \mu &= 0 \\ c = \frac{1}{3} & & \mu &\text{ imaginär.} \end{aligned}$$

Für die Werte von $c = 0$; 0.1 oder $\frac{1}{5.4142}$ ist zwar die Linearität von y nicht so gut wie für $c = \frac{1}{3}$, doch liegen die Abweichungen noch an der Fehlergrenze der DK-Messungen²⁾. Da die Genauigkeit der Messungen den Wert der Konstanten des inneren Feldes bei Flüssig-

1) W. TANGEL, Ann. Phys. 10, 748. 1903. 2) Die gleiche Betrachtung wendet SÄNGER auf Äthylalkohol und Methylalkohol an. Der Ausdruck y ist bei beiden Flüssigkeiten für $c = \frac{1}{3}$ linear von T abhängig, doch ergibt sich dann für Äther ein positives, für Alkohol ein imaginäres Moment. Die Linearität ist jedoch für einen ganzen Bereich von c -Werten befriedigend und durch geeignete Wahl (für Äther $c = \frac{1}{1.6}$, für Alkohol $c = \frac{1}{7.6}$) kann man bei beiden Flüssigkeiten y temperaturunabhängig, μ also $= 0$ machen.

keiten nicht eindeutig festzulegen gestattet, kommt SÄNGER zu der oben genannten Schlussfolgerung und will für die Berechnung von Dipolmomenten nur die Benutzung von Messungen an Gasen oder verdünnten Lösungen¹⁾ zulassen.

Es scheint mir jedoch wesentlich zweckmässiger, an dem Faktor des inneren Feldes $\nu = \frac{4\pi}{3}$ bei Flüssigkeiten (wenn keine Assoziation vorliegt) festzuhalten, da dieser Faktor sehr einleuchtend ist und sich überdies besonders im optischen Gebiet als LORENZ-LORENTZ-scher Faktor über einen sehr grossen Dichtebereich (Flüssigkeit bis Gas) bewährt hat. Dass man durch Einführung einer dritten, willkürlich wählbaren Konstanten (wie dieses c) unter entsprechender Änderung der Konstanten A und B bei den kleinen untersuchten Temperaturgebieten die Linearität von $y = f\left(\frac{1}{T}\right)$ für einen weiten Bereich der c -Werte aufrechterhalten kann, scheint mir ebensowenig wie für einen anderen ν -Wert gegen den Wert $\nu = \frac{4\pi}{3}$ zu sprechen. Und auch die experimentellen Ergebnisse von TANGL und GRAFFUNDER scheinen eher durch Annahme eines kleinen systematischen Fehlers zu erklären zu sein. Die Messungen von TANGL sind bei höheren Temperaturen als dem Siedepunkt, also unter Druck ausgeführt, ohne jedoch einen Einfluss des Druckes z. B. auf den Versuchskondensator zu berücksichtigen. Ferner ist bei beiden Autoren der Einfluss der Temperatur (thermische Ausdehnung, Änderung der DK des Dielektrikums) auf die Kapazität des Versuchskondensators nicht genügend untersucht. Bei der relativ geringen Empfindlichkeit der Versuchsmethode würde eine Änderung der Kapazität des Versuchskondensators mit der Temperatur, die genügen würde, um das beobachtete Ansteigen von P zu erklären, sich bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Kapazität des mit Luft gefüllten Kondensators noch nicht bemerkbar machen. (Bei GRAFFUNDER findet sich überhaupt keine Angabe über eine derartige Kontrolle). Für das Vorliegen eines derartigen Effektes bei TANGL spricht auch der Umstand, dass hier bei Toluol ein konstanter Wert von P gefunden wurde, während entsprechend dem

¹⁾ Hierin liegt meines Erachtens eine Inkonsequenz. Hält man den CLAUSIUS-MOSOTTischen Ausdruck für flüssiges Benzol nicht für anwendbar, so stehen auch seiner Anwendung auf Lösungen von Dipolsubstanzen in Benzol, vor allem bei etwas grösseren Konzentrationen, Bedenken entgegen.

kleinen Dipolmoment¹⁾ dieser Substanz eine Abnahme von P mit T zu erwarten wäre. Weiter ist zu bemerken, dass bei gewissen Kondensatorformen, z. B. der von NERNST (Abb. 1) angegebenen, bei der Messung der Temperaturabhängigkeit auch die Volumenvermehrung der Flüssigkeit berücksichtigt werden muss, da bei grösserem Volumen

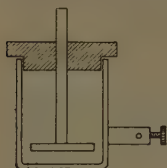


Fig. 1.

mehr Kraftlinien in der Flüssigkeit verlaufen. Zur weiteren Klärung dieser Frage habe ich die Temperaturabhängigkeit der DK des Benzols unter besonderer Berücksichtigung dieses Umstandes nochmals untersucht. (Für das Experimentelle siehe Teil II, S. 149 ff.). Die Ergebnisse sind in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I. Dielektrizitätskonstante von Benzol.

t°	d	Kondensator I		Kondensator II	
		ϵ	P	ϵ	P
10	0.8895	2.296	26.47	2.304	26.58
20	0.8790	2.285	26.63	2.285	26.63
30	0.8684	2.264	26.64	2.268	26.70
40	0.8576	2.243	26.66	2.251	26.78
50	0.8467	2.224	26.55	2.229	26.78
60	0.8357	2.202	26.71	2.206	26.79

Die Abweichungen der P -Werte sind so gering, dass sie durch die eben erwähnten Ursachen durchaus erklärbar scheinen.

Somit scheinen gegen die Anwendung des Faktors $\nu = \frac{4\pi}{3}$ für das innere Feld und damit auch gegen den CLAUSIUS-MOSOTTISCHEN Ausdruck bei Benzol und anderen dipolfreien Flüssigkeiten keine Bedenken zu bestehen. Er kann folglich auch auf verdünnte Lösungen von Dipolsubstanzen in Benzol angewendet werden. Es fragt sich nun weiter, ob man ihn auch auf nicht assoziierte Dipolflüssigkeiten, z. B. auf Äther anwenden darf. Diese Frage hat mehr praktischen als prinzipiellen Sinn. Denn rein theoretisch bestehen die Bedenken von DEBYE und SÄNGER gegen diese Methode zu Recht, denn wenn auch keine ausgesprochene Assoziation der Moleküle vorliegt, könnte eine gegenseitige Behinderung der Moleküle stattfinden und die Gültigkeit der Formel (1) beeinflussen. Dagegen ist es durchaus fraglich, wann dieser Einfluss experimentell merkbar ist. Um dies

¹⁾ Vgl. J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. 29, 178. 1928.

festzustellen, wurde für eine Anzahl von Dipolsubstanzen die Molekularpolarisation P sowohl aus eigenen Messungen der DK im reinen flüssigen Zustand, wie auch aus Messungen der DK von verdünnten Lösungen in Benzol berechnet.

Tabelle 2. Vergleich der an Lösungen und reinen Stoffen bestimmten Molekularpolarisation.

Substanz	Molenbruch	t°	P	$\mu \cdot 10^{18}$
Äthyläther ¹⁾ . .	0.0583	20	54.8	1.0
	0.505	20	55.3	
	1	20	54.9	
Diphenyläther .	0.0658	20	75.0	1.0
	1	20	74.5	
	0.0658	50	73.0	
	1	50	72.7	
Äthylamyläther	0.0713	20	75.0	1.2
	1	20	75.5	
Anilin.	0.1095	20	76.6	1.5
	1	20	60.7	
Methylbenzoat .	0.0385	20	106.2	1.8
	0.0739	20	106.4	
	1	20	81.5	
Anisol	0.0451	20	65.3	0.8
	0.1028	20	64.0	
	1	20	58.0	
Phenetol	0.0437	20	76.1	1.0
	0.1207	20	74.6	
	1	20	65.5	

Während also bei nicht assoziierten Flüssigkeiten (Äthern) beide Methoden denselben Wert von P geben, ist dies bei anderen Substanzen nicht mehr der Fall. Hier erhält man infolge der Assoziation bei den reinen Flüssigkeiten durchweg kleinere Werte. Auch aus der Konstanten des Eötvosschen Gesetzes folgt, dass bei Äthern keine Assoziation vorliegt, während flüssiges Anilin assoziierte Moleküle enthält. Für die anderen hier untersuchten Substanzen liegen keine genügend genauen Messungen der Eötvosschen Konstanten vor. Die Grösse des Dipolmomentes scheint nach Tabelle 2 in keinem direkten Zusammenhang mit der Assoziation zu stehen. Eine Gefrierpunktsbestimmung der verdünnten Lösungen ergab normale Mole-

¹⁾ Nach L. LANGE, Z. Physik 33, 169. 1925.

kulargewichte, so dass anzunehmen ist, dass bei diesen keine merkliche Assoziation mehr vorliegt.

Bei den nicht assoziierten Dipolflüssigkeiten, z. B. bei den Äthern, darf man also zur Bestimmung des Dipolmomentes in der ursprünglich von DEBYE angegebenen Weise vorgehen, indem man aus der Temperaturabhängigkeit der DK nach den Formeln (1) bis (4) das Moment berechnet. In diesem Falle sind die Messungen an reinen Flüssigkeiten den an verdünnten Lösungen unbedingt vorzuziehen, da gerade bei diesen Substanzen mit kleiner DK schon aus experimentellen Gründen die Messung an verdünnten Lösungen nur ungenaue Werte für P liefern kann. Nur bei assoziierten Dipolflüssigkeiten, die allerdings sehr häufig vorkommen, sollte man auf verdünnte Lösungen oder Dämpfe zurückgehen.

Zur Bestimmung von P aus Messungen an verdünnten Lösungen wendet man die Mischungsformel an. Drückt man die Konzentration aus durch den Molenbruch x , so ist die Polarisation der Lösung

$$\bar{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{\bar{M}}{d} = x \cdot P + (1 - x) \cdot P_0, \quad (7)$$

wo ε und d die gemessene DK bzw. Dichte oder Lösung, P die Polarisation des gelösten Stoffes und P_0 die des reinen Lösungsmittels bedeuten. Die Berechnung des mittleren Molekulargewichtes \bar{M} erfolgt nach der Gleichung

$$\bar{M} = x \cdot M + (1 - x) \cdot M_0, \quad (8)$$

wobei M und M_0 die Molekulargewichte von gelöster Substanz und Lösungsmittel sind.

Zur Bestimmung des Dipolmomentes ist es nun noch erforderlich, P in die Anteile P' und P'' zu zerlegen. Hierzu kann im Einklang mit der Theorie aus der Temperaturabhängigkeit von P die Konstante B gemäss (2a) berechnet werden, aus der man nach (2) und (2a) P' und daraus nach (3) das Moment μ erhält. Dies Verfahren ist theoretisch einwandfrei, erfordert aber namentlich bei verdünnten Lösungen sehr genaue Messungen. Handelt es sich um Stoffe mit kleiner DK oder um sehr verdünnte Lösungen, so ist die Temperaturabhängigkeit der DK der verdünnten Lösungen von der des reinen Lösungsmittels so wenig verschieden, dass eine einigermaßen richtige Bestimmung von P'' bei der bisher angewendeten Messgenauigkeit unwahrscheinlich ist. Aus diesem Grunde gebe ich bei Äthern den an den reinen Flüssigkeiten ermittelten Werten den Vorzug.

Eine andere Methode besteht darin, dass man den Deformierungsanteil P'' anderen Beobachtungen entnimmt. ERRERA¹⁾ hat wohl zuerst vorgeschlagen, hierzu die an festen Körpern gemessene Polarisation heranzuziehen. Es wird hierbei angenommen, dass im festen Kristall die Dipole sich nicht einstellen können, so dass die DK fest nur den Deformierungsanteil enthält. Man setzt also

$$P_{\text{fest}} = P'' \quad \text{und} \quad P_{\text{flüssig}} - P_{\text{fest}} \quad \text{bzw.} \quad P_{\text{gelöst}} - P_{\text{fest}} = P',$$

um daraus nach (3) das Moment μ zu berechnen.

Dieses Verfahren, dass auch z. B. von EBERT²⁾ angewendet wurde, scheint mir doch nicht sehr zuverlässig zu sein. Zunächst ist es durchaus nicht sichergestellt, dass die Dipole im festen Zustand keinen Beitrag zu P geben. Es sei z. B. an die paramagnetischen Salze erinnert, bei denen der Einfluss der magnetischen Dipole auch im festen Zustand vorhanden ist. Genauer kann man nicht sagen, da man nicht weiss, ob eine Orientierung des elektrischen Dipols bei den komplizierten organischen Molekülen eine Drehung des ganzen Moleküls verlangt, oder ob eine Verschiebung einzelner Atome oder Atomgruppen (Deformierung des Moleküls) ausreicht. Aber rein experimentelle Gründe sprechen dafür, dass eine Mitwirkung der Dipole in der Polarisation der festen Körper vorhanden ist. So hat ERRERA¹⁾ beobachtet, dass in der Nähe des Schmelzpunktes die DK fester Stoffe von Frequenz abhängt, ferner konnte ich beobachten, dass sie bei konstanter Frequenz dicht unterhalb des Schmelzpunktes mit der Temperatur stark ansteigt. Zweitens ist aber zu bemerken, dass bei festen Kristallen die CLAUSIUS-MOSOTTISCHE Formel sicher nicht immer angewendet werden darf, da der Faktor des inneren Feldes $\epsilon = \frac{4\pi}{3}$ nur für Kristalle des regulären Systems gilt, während die in Frage kommenden Substanzen fast durchweg anderen Kristallsystemen angehören. Auch dieser Einfluss kann, wie z. B. die zitierten Betrachtungen von SÄNGER über das flüssige Benzol zeigen, eine beträchtliche Unsicherheit im Werte von P'' hervorrufen.

Weiter wird besonders von DEBYE³⁾ empfohlen, für P'' den Wert der optischen Molekularrefraktion R

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{\bar{M}}{d}$$

¹⁾ J. ERRERA, Physikal. Ztschr. 27, 764. 1926. ²⁾ L. EBERT und H. v. HARTEL, Naturwiss. 15, 699. 1926. ³⁾ Z. B. im Vortrag auf der 33. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in München 1928.

einzusetzen. Da der paraelektrische Anteil in Flüssigkeiten eine Relaxationszeit von der Grössenordnung 10^{-10} sec. hat, enthält die Molekularrefraktion für optische Frequenzen keinen Orientierungsanteil mehr. Dieses Verfahren hat aber folgenden Nachteil: Da der Brechungsexponent n und damit auch die Molekularrefraktion R von der Frequenz abhängig sind, muss man mit Hilfe einer Dispersionsformel auf R_∞ für unendlich lange Wellen extrapolieren. Dabei muss man durch ein ultrarotes Gebiet hindurch, in dem möglicherweise Absorptionsbanden liegen, die nicht genau bekannt sind und deren Beitrag zu R_∞ infolgedessen nicht abschätzbar ist. In der Literatur wird nur für P'' entweder einfach R für eine sichtbare Welle gesetzt, oder es wird R_∞ lediglich mit Benutzung einer ultravioletten Eigenschwingung aus der Dispersionsformel berechnet, eine Methode, die unter Umständen sehr falsche Werte liefern kann. Dass diese beiden letzten Verfahren zur Bestimmung von P'' Fehlerquellen in sich bergen, ist wohl bekannt, doch liegen keine Untersuchungen darüber vor, wie gross die möglichen Fehler sind. Es bleibt also wieder die mehr praktische Frage zu untersuchen, wie stark der Zahlenwert der berechneten Momente μ durch diese Abweichungen beeinflusst werden kann. Hierzu ist zunächst festzustellen, dass bei Stoffen mit grossem Dipolmoment, wenn also $P' \gg P''$ ist, auch

Tabelle 3. Vergleich der nach verschiedenen Methoden berechneten Momente.

Substanz	P''	P_{fest}	$R_{H\alpha}$	R_∞	μ'_T	μ'_{fest}	$\mu'_{\text{opt.}}$
Diphenylmethan	57.1	54.2	55.0	51.0	0.4	0.5	0.5
Phenyläther	54.0	53.0	52.9 _D		1.0	1.0	1.0 _D
Benzophenon	100	67	56.4	51.5	2.5	2.8	3.0
Äthyläther	31.3		22.5	21.6	1.0		1.25
Äthylamyläther	43.1		35.9	35.0	1.15		1.38
Diamyläther	57		50.5	48.7	0.97		1.14
Anisol	52.7		32.7	30.0	0.8		1.28
Phenetol	53.1		38.4 _D		1.0		1.3 _D
Anilin	25		30.3	27.4	1.6		1.5
Methylbenzoat	39		37.5		1.8		1.8
<i>o</i> -Ester ¹⁾	47.5	51.2	42.3		1.0	0.96	1.15 _{Ha}
<i>m</i> -Ester	52	56			2.4	2.4	
<i>p</i> -Ester	(40) ²⁾	56			3.3	3.2	

¹⁾ Es handelt sich um die Methylester der drei Aminobenzoesäuren. ²⁾ Wegen der geringen Löslichkeit des *p*-Esters ist dieser Wert unsicher.

grössere Fehler in P'' nur kleinere Fehler im Moment μ verursachen. Bei Stoffen mit kleinerem Moment, wenn P'' ungefähr gleich oder sogar grösser ist als P' , können die Fehler aber sehr erheblich werden. Zur Klarstellung dieser Frage, die zur Zeit nur experimentell erfolgen kann, wurde für eine Reihe von Substanzen P'' , P_{fest} und R und daraus nach den hier angegebenen Methoden das Moment μ berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten. ($\mu' = \mu \cdot 10^{18}$).

R_{∞} ist, wo Messungen von $n_{H\alpha}$ und $n_{H\beta}$ vorhanden waren, aus $R_{H\alpha}$ und $R_{H\beta}$ mit Hilfe einer zweikonstantigen Dispersionsformel extrapoliert. Der Index D bzw. $H\alpha$ bedeutet, dass die betreffenden Werte sich auf die D - bzw. $H\alpha$ -Linie beziehen. Über die Genauigkeit von P'' vgl. S. 156 (Teil II).

Die Fehler, die bei der Benutzung von P_{fest} oder P_{optisch} (R) zur Berechnung der Dipolmomente entstehen können, können also bei kleinen Momenten so beträchtlich werden, dass bei der Verwendung von nach diesen Methoden gewonnenen Dipolmomenten zur Diskussion von Fragen der chemischen Konstitution grosse Vorsicht geboten scheint¹⁾.

II. Ausgeführte Bestimmungen von Dipolmomenten.

A. Die untersuchten Substanzen.

Die Auswahl der zu untersuchenden Substanzen erfolgte, dem Zweck der Arbeit entsprechend, unter dem Gesichtspunkt, Zusammenhänge zwischen dem Dipolmoment und der chemischen Struktur aufzufinden. Dementsprechend wurden folgende drei Gruppen untersucht:

Gruppe 1: Symmetrische und asymmetrische Äther, und zwar

1. Diäthyläther $C_2H_5-O-C_2H_5$,
2. Diisooamyläther $C_5H_{11}-O-C_5H_{11}$,
3. Äthylisooamyläther $C_2H_5-O-C_5H_{11}$,
4. Diphenyläther $C_6H_5-O-C_6H_5$,
5. Anisol $C_6H_5-O-CH_3$,
6. Phenetol $C_6H_5-O-C_2H_5$.

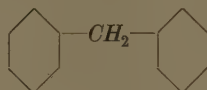
¹⁾ WILLIAMS schätzt den Fehler in P' , der bei der Entnahme von P'' aus optischen Messungen entsteht, auf etwa 5 cm^3 (Physikal. Ztschr. 29, 205. 1928), EBERT den durch P_{fest} hervorgerufenen auf etwa 2 cm^3 (Naturwiss. 15, 669. 1926), diese Fehler können jedoch, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, sehr viel grösser werden.

Gruppe 2: Zwei Benzolringe mit verschiedenen Zwischengliedern:

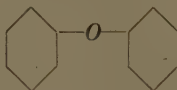
1. Diphenyl



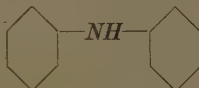
2. Diphenylmethan



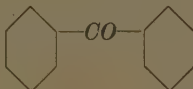
3. Diphenyläther



4. Diphenylamin



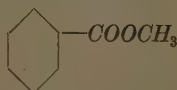
5. Diphenylketon



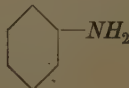
Gruppe 3: Aromatische und aliphatische Substanzen mit einem stark positiven und einem stark negativen Substituenten in verschiedener Stellung.

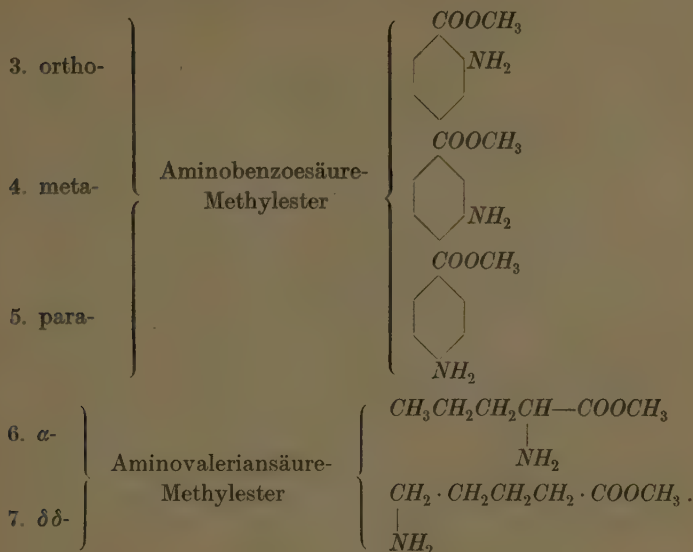
Geeignete Vertreter dieser Gruppe sind Aminosäuren, die neben der stark positiven NH_2 -Gruppe die stark negative $COOH$ -Gruppe enthalten. Sie lassen sich leider nicht direkt untersuchen, da sie in dipolfreien Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Es gelingt aber, sie durch Verestern der $COOH$ -Gruppe so weit löslich in Benzol zu machen, dass Messungen an diesen Lösungen vorgenommen werden können. Um eine möglichst geringe Änderung der Molekülstruktur beim Verestern zu erhalten, wurden Methylester genommen. Schliesslich sollte noch die Wirkung der beiden Substituenten NH_2 und $COOCH_3$ einzeln untersucht werden, so dass in dieser Gruppe die Messungen an folgenden Substanzen vorgenommen wurden:

1. Benzoesäure-Methylester



2. Anilin





(die Ester der β - und γ -Aminovaleriansäure liessen sich leider bisher nicht darstellen).

Als Lösungsmittel diene durchweg Benzol.

Zu den einzelnen Substanzen ist noch folgendes zu bemerken: Soweit sie im Handel erhältlich waren, wurden sie durch mehrfache fraktionierte Destillation oder Kristallisation gereinigt. Dies erwies sich als notwendig, da manchmal auch die reinsten erhältlichen Qualitäten noch relativ beträchtliche Beimengungen, darunter Substanzen von hoher DK (Alkohol und dergleichen) aufwiesen. Eine Anzahl von Stoffen mussten jedoch dargestellt werden. Es sind dies:

1. Diisoamyläther. Reiner Isoamylalkohol wurde mit Schwefelsäure veräthert. Das Reaktionsgemisch wurde an einer 3 m langen Vakuumkolonne fraktioniert und nur der zwischen 172° und 173° übergehende Anteil verwendet.

2. Äthylamyläther. Herstellung wie 1 aus Isoamylalkohol, Äthylalkohol und Schwefelsäure. Siedepunkt 110° ¹⁾.

3. Die Ester der Aminobenzoesäuren wurden aus den käuflichen, aber durch Umkristallisieren gereinigten Säuren dargestellt. Die Säuren wurden in trockenem (über Na destillierten) Methylalkohol gelöst und durch Einleiten von gasförmiger *HCl* unter längerem Kochen verestert. Dann wurden die Chlorhydrate der Ester aus der methylalkoholischen Lösung mit Äther ausgefällt und sorgfältig ge-

¹⁾ Herrn Dr. JANTZEN vom Chemischen Staatsinstitut möchte ich auch an dieser Stelle für das Fraktionieren an seiner Kolonne und für die Überlassung des reinen Amylalkohols danken.

trocknet. Zur Darstellung der freien Ester wurden die Chlorhydrate in möglichst wenig H_2O gelöst und mit Natriumbicarbonat bis zum Aufhören der CO_2 -Entwicklung versetzt. Der Ester scheidet sich dann ab, wird mit Äther ausgeschüttelt und kristallisiert nach dem Verdampfen des Äthers bei Zimmertemperatur aus. Schmelzpunkte: *o*-Ester 24.5° , *m*-Ester 39° und *p*-Ester 111° .

4. Auf erhebliche Schwierigkeiten stieß die Darstellung der Aminovaleriansäuremethylester. Da sie in der Literatur bisher nicht beschrieben sind, sei hier die Herstellungsmethode angegeben¹⁾.

Die α -Aminovaleriansäure wurde nach dem Verfahren von SLIMMER²⁾ aus α -Brom-*n*-Valeriansäure mit Ammoniak und Ammoncarbonat im Autoklaven hergestellt, die δ -Säure nach der GABRIELschen Synthese³⁾ aus γ -Brompropylphthalimid und Malonsäureester. Die Darstellung der Ester-Chlorhydrate erfolgte wie bei den Aminobenzoesäuren. Dagegen sind frühere Versuche, die freien Ester zu erhalten, erfolglos geblieben, da dabei Alkohol abgespalten wird und *N*-haltige Ringsysteme entstehen¹⁾. Nach vergeblichen anderen Versuchen gelang es schliesslich, die Ringbildung dadurch zu vermeiden, dass unter völligem Ausschluss von Wasser gearbeitet und an Stelle von Natriumbicarbonat Silberoxyd verwendet wurde. Zur Herstellung des α -Esters wurde das Chlorhydrat (etwa 2 g) mit der äquivalenten Menge trockenen Silberoxyds und 5 g wasserfreiem Natriumsulfat zur Wasserbindung in 50 cm³ abs. Äther suspendiert und längere Zeit geschüttelt, bis die Farbe des Silberoxyds von braunschwarz in weiss überging. Die ätherische Lösung wurde abfiltriert und der Äther bei Zimmertemperatur im Vakuum verdampft. Der Ester bleibt als leichtbewegliche, eigenartig (aminähnlich) riechende Flüssigkeit zurück. Er ist leicht löslich in Benzol. Nach mehrtägigem Stehen wandelt er sich in eine feste Masse um, die nicht mehr in Benzol löslich ist. Durch Einleiten von HCl in die Benzollösung lässt sich das Ester-Chlorhydrat wieder ausfällen. Eine Analyse des Esters wurde nicht vorgenommen, es wurde jedoch das Molekulargewicht durch eine Gefrierpunktmessung kontrolliert. Bei längerem Erwärmen der benzoligen Lösung scheidet sich ein festes Produkt ab.

Die Isolierung des δ -Esters in gleicher Weise gelang nicht, es bildete sich dabei offenbar ein Ringschluss⁴⁾. Dagegen konnte eine benzolige Lösung des Esters hergestellt werden indem die Umsetzung des Chlorhydrats mit Silberoxyd und Natriumsulfat direkt unter Benzol vorgenommen wurde. Die abfiltrierte Lösung wurde direkt zu den Messungen der DK benutzt. Ihre Konzentration wurde erstens durch eine Gefrierpunktmessung, andererseits durch Ausfällen des Esters als Chlorhydrat mit gasförmiger HCl und Wägung bestimmt. Beide Methoden ergaben gut übereinstimmende Werte, ebenso ein gleichartiger Kontrollversuch mit einer abgewogenen Menge α -Ester.

Es sei nochmals betont, dass beide Ester nur mit absolut wasserfreien Reagenzien hergestellt werden konnten.

¹⁾ Für die Mitarbeit bei der Darstellung der Aminovaleriansäureester bin ich den Herren cand. chem. PESCHKE und TYCHSEN zu Dank verpflichtet.

²⁾ M. D. SLIMMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 404. 1902.

³⁾ S. GABRIEL und

W. ASCHAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 1365. 1891.

⁴⁾ E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 433. 1901.

B. Bestimmung des Dipolmomentes aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten.

1. Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung der DK wurde eine Schwebungsmethode benutzt. Zwei Schwingungskreise I und II (Abb. 2) erzeugen konstante Schwingungen ν_1 und ν_2 , die zusammen einen Schwebungston $\nu_1 - \nu_2 = n$ geben, der mit einem Niederfrequenzverstärker verstärkt und mit einem Lautsprecher abgehört wird. In den Kreis II kann der die zu untersuchende Flüssigkeit aufnehmende Versuchskondensator K parallel zu einer festen Kapazität C und einem Messkondensator M über eine Wippe W eingeschaltet werden. Die Kopplung der beiden Kreise war sehr lose, um ein gegenseitiges Mitnehmen zu verhindern. Sie waren daher auch mit getrennten Heiz- und Anodenbatterien versehen. Die Sender arbeiteten sehr konstant.

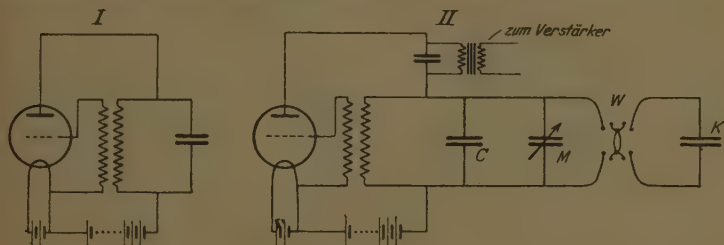


Fig. 2.

Für die angestrebte Messgenauigkeit genügte es, die beiden Sender auf die gleiche Frequenz einzustellen, den Schwebungston also verschwinden zu lassen. Durch Einschalten des Versuchskondensators mit Hilfe der Wippe wird die Frequenz des Kreises II geändert und durch Zurückdrehen des Messkondensators bis zum Verschwinden des Schwebungstons wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht. Die Kapazität des Versuchskondensators und der Zuleitungen ist dann gleich der Kapazitätsverminderung des Messkondensators c . Da nur relative Messungen ausgeführt werden sollten, genügte es, die Kapazität des Kondensators mit Luft und einer Normalsubstanz (Benzol) gefüllt zu messen, um die Kapazität der Zuleitungen zu eliminieren. Die DK der zu untersuchenden Substanz D_x berechnet sich dann nach der bekannten Formel

$$D_x - 1 = (D_0 - 1) \cdot \frac{c_x - c}{c_0 - c}$$

Hierin ist D_x die DK der unbekannten, D_0 die der Normalsubstanz; c , c_0 und c_x sind die Kapazitätsänderungen des Messkondensators bei Füllung des Versuchskondensators mit Luft, Normalsubstanz bzw. unbekannter Substanz.

Als Messkondensator diente ein geeichter Drehkondensator mit zwei festen und einer drehbaren Platte, die direkt die Kreisteilung trug und mit Noniusablesung versehen war. Der Messkondensator wurde nur in einem Bereich benutzt, in dem seine Kapazität dem Drehwinkel proportional war. Die Drehung erfolgte mit Hilfe eines längeren Stabes, um Störungen durch die Eigenkapazität des Beobachters zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurde auch das sonst häufig benutzte Telefon durch einen Lautsprecher ersetzt. Von den sonstigen Teilen der Anordnung, die wohl im allgemeinen als bekannt angenommen werden können, soll nur noch der Versuchskondensator näher beschrieben werden. Da er für Messungen der Temperaturabhängigkeit gebraucht werden sollte, musste er folgende Bedingungen erfüllen: Seine Eigenkapazität sollte nicht merklich temperaturabhängig sein, die Temperatur der Flüssigkeit sollte gut definiert und gut messbar sein, und die thermische Ausdehnung der Flüssigkeit durfte keinen Einfluss haben. Schliesslich sollte er dicht schliessen, um ein Verdampfen des Benzols aus den Lösungen zu vermeiden, und sich leicht reinigen lassen. Der NERNSTSche Kondensator erfüllt diese Bedingungen nicht (vgl. Teil I, S. 140), aber die nachstehend beschriebene Ausführung erwies sich als gut brauchbar.

Der eigentliche Kondensator (Abb. 3) bestand aus einem Glasrohr A , in das bei B ein zweites Glasrohr C eingeschliffen ist. In das Rohr A ist bei D ein $2\frac{1}{2}$ cm langer Metallzylinder eingeschmolzen, der die äussere Belegung des Kondensators bildet. Gegenüber von D ist das innere Glasrohr aussen platinirt, wodurch die innere Belegung des Kondensators gebildet wird. Der Tubus E dient zum Ein- und Ausfüllen der Flüssigkeit. Am Schliff B wird während einer Messreihe nichts geändert, es ist jedoch möglich, durch Verwendung mehrerer Einsätze mit verschiedenen weiten Röhren die Kapazität des Versuchskondensators zu variieren. Der Versuchskondensator befindet sich in einem mit Paraffinöl gefüllten Dewarbecher G (Fig. 4), der als Thermostat dient und durch eine elektrische Heizspirale, die auf den Glasrührer H gewickelt ist, erwärmt werden kann. Die Temperatur des Öls wurde mit einem in 0.2°C geteilten Quecksilberthermometer T gemessen, ausserdem wurde die Temperatur des inneren

Rohres *B* durch ein Thermoelement *J* kontrolliert, dessen andere Lötstelle sich im Ölbad befand. Die Temperaturen innen und aussen waren bei den Messungen auf etwa 0.1° definiert. Die Zuleitung zur Belegung *K* auf dem inneren Rohr erfolgte durch einen bei *a* durchgeschmolzenen Platindraht, der mit einer oben im Rohr *C* eingekitteten Klemme verbunden war. Die Zuleitung zur äusseren Belegung, der Metallröhre *D*, erfolgte durch einen dicken, in den Korken des Dewar-

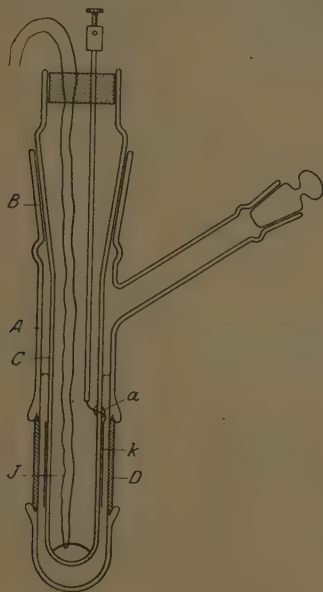


Fig. 3.

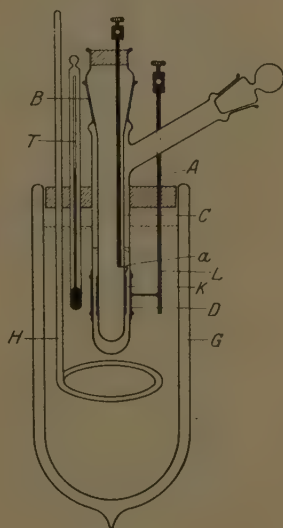


Fig. 4.

beckers eingekitteten Messingstab *L* mit angelöteter Drahtverbindung. Die Kapazität des Versuchskondensators blieb auch bei längerem Gebrauch innerhalb der Messgenauigkeit konstant, ebenso war eine Abhängigkeit von der Temperatur nicht festzustellen. Auch das Füllungsvolumen beeinflusst die Kapazität nicht mehr, wenn die Flüssigkeit mindestens 1 cm über dem oberen Rande des Metallzylinders *D* steht.

Als Bezugssubstanz diente reines Benzol, dessen DK bei 20°C nach TURNER¹⁾ gleich 2.285 gesetzt wurde. Die Messungen wurden

¹⁾ B. TURNER, Z. physikal. Chem. 35, 385. 1900.

fast durchweg bei 20, 30, 40 und 50° C vorgenommen, bei Benzol auch noch bei 10° und 60°. Bei Äthyläther wurde zwischen —17° und +20° gemessen, hier diente gekühltes Benzin als Temperaturbad an Stelle von Paraffinöl, das bei tiefen Temperaturen zu dickflüssig wird. Die Dichten wurden mit einem kleinen OSTWALDSchen Pyknometer gemessen.

2. Ergebnisse.

Die Ergebnisse sind, mit Ausnahme der Messungen am Benzol, die in Tabelle 1 im Teil I (S. 140) stehen, in den nachstehenden Tabellen 4 bis 6 niedergelegt. Es bedeuten in Übereinstimmung mit der Bezeichnungsweise in Teil I:

x den Molenbruch (bei reinen Stoffen ist $x = 1$),

$\bar{M} = xM + (1-x)M_0$ das mittlere Molekulargewicht,

t die Temperatur in °C,

ε die gemessene DK,

d die gemessene Dichte,

$\bar{P} = x \cdot P + (1-x)P_0$ die mittlere Molekularpolarisation in Kubikzentimeter.

P bzw. P_0 die Molekularpolarisation des reinen gelösten Stoffes und des Lösungsmittels,

$P' = \frac{B}{T}$ den para-elektrischen,

P'' den „dielektrischen“ (Deformierungs-)Anteil von P , wo

bei $B = \frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\mu}{3k}$ aus der Temperaturabhängigkeit von

P berechnet ist,

μ das elektrische Moment in ELS.CGS.-Einheiten.

Die Konstanz von P'' ist ein Mass für den Grad der Linearität von P als Funktion von $\frac{1}{T}$. Sie ist durchweg befriedigend. Die Messungen an sehr verdünnten Lösungen können natürlich keine besonders genauen Werte geben, da bei diesen die Differenz zwischen \bar{P} und $(1-x)P_0$ zu klein ist. Am α -Ester konnte die Temperaturabhängigkeit von P wegen der Umwandlung der Substanz nicht gemessen werden, für P'' wurde daher der beim δ -Ester gefundene Wert eingesetzt und P' aus $P - P''$ berechnet.

Bei einer Anzahl Substanzen wurde noch die DK im festen Zustand gemessen, um P'' mit P_{fest} zu vergleichen. Hierzu wurde

Tabelle 4. Messungen an Substanzen der Gruppe 1.

x	\bar{M}	t°	ε	d	\bar{P}	$(1-x)P_0$	xP	P	$P' = \frac{B}{T}$	P''
1. Äthyläther. $B = 6700$. $\mu = 1.04 \cdot 10^{-18}$.										
1	74.08	20	4.276	0.714				54.2	22.9	31.3
		10	4.493	0.725				54.9	23.7	31.2
		0	4.750	0.736				55.9	24.5	31.4
		-10	5.039	0.748				56.8	25.5	31.3
		-17	5.265	0.755				57.6	26.2	31.4
2. Diisocamyläther. $B = 5810$. $\mu = 0.97 \cdot 10^{-18}$.										
1	158.18	20	2.817	0.777				76.6	19.8	56.8
		30	2.764	0.770				76.1	19.2	56.0
		40	2.722	0.763				75.6	18.6	57.0
		50	2.670	0.755				74.9	18.0	56.9
3. Äthylisocamyläther. $B = 9500$. $\mu = 1.15 \cdot 10^{-18}$.										
1	116.13	20	3.955	0.7635				75.47	32.41	43.06
		30	3.820	0.7546				74.57	31.35	43.22
		40	3.695	0.7458				73.68	30.36	43.32
		50	3.555	0.7370				72.46	29.40	43.06
0.0713	80.77	20	2.420	0.8632	30.06	24.71	5.35	75.04		
4. Diphenyläther. B (Lösung) = 6380. $\mu = 1.02 \cdot 10^{-18}$. B (Äther) = 5820. $\mu = 0.98 \cdot 10^{-18}$.										
1	170.08	20	3.686	1.078				74.5	19.9	54.6
		50	3.469	1.052				72.7	18.0	54.7
0.0658	83.39	20	2.419	1.8987	29.80	24.86	4.94	74.97	21.79	53.18
		50	2.347	0.8712	29.66		4.80	72.95	10.76	53.19
5. Anisol. B (Lösung) = 3500. $\mu = 0.8 \cdot 10^{-18}$. $[B$ (Anisol) = 3800. $\mu = 0.8 \cdot 10^{-18}]$.										
1	106.08	20	4.41	0.994				58.0	12.9	45.1
		30	4.31	0.985				57.6	12.5	45.1
		40	4.20	0.976				57.2	12.1	45.1
		50	4.09	0.967				56.8	11.7	45.1
0.1028	81.14	20	2.510	0.8917	30.47	23.89	6.58	64.0	11.9	52.1
		30	2.481	0.8814	30.43		6.54	63.6	11.6	52.0
		40	2.454	0.8712	30.39		6.50	63.2	11.2	52.0
		50	2.426	0.8609	30.36		6.47	62.9	10.8	52.1
6. Phenetol. B (Lösung) = 6300. $\mu = 1.0 \cdot 10^{-18}$. $[B$ (Phenetol) = 3060. $\mu = 0.7 \cdot 10^{-18}]$.										
1	122.08	20	4.22	0.966				65.45	10.43	55.02
		30	4.13	0.957				65.12	10.10	55.02
		40	4.04	0.948				64.76	9.78	54.98
		50	3.95	0.939				64.48	9.46	55.02
0.1207	83.73	20	2.594	0.8323	32.42	23.42	9.00	74.6	21.5	53.1
		30	2.558	0.8820	32.31		8.89	73.6	20.8	52.8
		40	2.527	0.8715	32.26		8.84	73.3	20.1	53.2
		50	2.493	0.8609	32.18		8.76	72.6	19.6	53.0
0.0437	79.98	20	2.397	0.8824	28.79	25.47	3.32	76.1		

Tabelle 5. Messungen an Substanzen der Gruppe 2¹⁾.

x	\bar{M}	t°	ε	d	\bar{P}	$(1-x)P_0$	$x \cdot P$	P	$P' = \frac{B}{T}$	P''
2. Diphenylmethan. $B = 853$. $\mu = 0.37 \cdot 10^{-18}$.										
1	168.1	20	2.564	1.008				57.14	2.91	54.23
		50	2.522	0.996				56.87	2.64	54.23
4. Diphenylamin. B nicht gemessen. μ unter Benutzung von $P_{\text{fest}} = 1.3 \cdot 10^{-18}$.										
0.0246	80.29	20	2.357	0.8850	38.26	25.96	2.30	93.7		58.4 (fest)
5. Benzophenon. $B = 38000$. $\mu = 2.5 \cdot 10^{-18}$.										
0.0400	82.2	20	2.832	0.8959	34.78	25.55	9.23	231	129	102
		30	2.785	0.8857	34.62		9.07	227	125	102
		40	2.737	0.8755	34.43		8.88	222	121	101
		50	2.694	0.8652	34.29		8.74	219	117	102
0.0297	81.34	20	2.687	0.8916	32.84	25.84	7.00	236		

Tabelle 6. Messungen an Substanzen der Gruppe 3.

x	\bar{M}	t°	ε	d	\bar{P}	$(1-x)P_0$	xP	P	$P' = \frac{B}{T}$	P''
1. Anilin. $B = 15000$. $\mu = 1.6 \cdot 10^{-18}$.										
1	93.06	20	6.979	1.021				60.67		
		30	6.751	1.013				60.35		
		40	6.523	1.005				59.99		
		50	6.295	0.997				59.58		
0.1095	79.70	20	2.689	0.8946	32.09	23.70	8.39	76.6	51.7	24.9
		30	2.648	0.8847	31.94		8.24	75.3	50.0	25.3
		40	2.605	0.8748	31.75		8.05	73.5	48.4	25.1
		50	2.563	0.8648	31.56		7.86	71.8	46.9	24.9
2. Benzoesäure-Methylester. $B = 19900$. $\mu = 1.8 \cdot 10^{-18}$.										
1	136.06	20	6.633	1.090				81.46		
		30	6.428	1.081				81.08		
		40	6.222	1.072				80.63		
		50	6.027	1.063				80.18		
0.0739	82.33	20	2.656	0.9010	32.50	24.64	7.86	106.4	67.3	38.5
		30	2.614	0.8902	32.35		7.71	104.3	65.5	38.8
		40	2.572	0.8793	32.19		7.55	102.2	63.5	38.7
		50	2.656	0.8685	32.04		7.40	100.1	61.5	38.6
0.0385	80.29	20	2.467	0.8886	29.68	25.59	4.09	106.3		

¹⁾ Bei Diphenyl war eine Abnahme von P mit der Temperatur nicht messbar, ebenso bei der benutzten Lösung von Diphenylamin in Benzol. Die Messungen am Diphenyläther finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

x	\bar{M}	t°	ε	d	\bar{P}	$(1-x)P_0$	xP	P	$P' = \frac{B}{T}$	P''
3. ortho-Ester. $B = 6600$. $\mu = 1.0 \cdot 10^{-18}$.										
0.0489	81.5	20	2.389	0.8986	28.74	25.31	3.43	70.10	22.60	47.50
		50	2.316	0.8676	28.63		3.32	68.00	20.60	47.50
4. meta-Ester. $B = 35500$. $\mu = 2.4 \cdot 10^{-18}$.										
0.0368	80.9	20	2.645	0.8942	32.04	25.63	6.41	174.1	120.7	53.4
		30	2.604	0.8842	31.88		6.24	169.7	116.8	52.9
		40	2.565	0.8743	31.71		6.08	165.3	113.0	52.3
		50	2.531	0.8644	31.62		5.99	162.9	109.3	53.6
0.0346	80.58	20	2.620	0.8928	31.69	25.69	6.00	173.4	121.8	51.6
		30	2.586	0.8828	31.56		5.87	169.8	117.7	52.1
		40	2.550	0.8727	31.40		5.71	165.0	113.9	51.1
		50	2.511	0.8626	31.30		5.61	162.1	110.3	51.8
0.0084	78.66	20	2.363	0.8818	27.87	26.39	1.49	175.9		
5. para-Ester. $B = 66000$. $\mu = 3.3 \cdot 10^{-18}$.										
0.00913	78.7	20	2.425	0.8807	28.80	26.37	2.43	266	226	40
		50	2.346	0.8522	28.61		2.24	245	205	40
6. α -aminovaleriansäure-Ester. $B = 14000$. $\mu = 1.6 \cdot 10^{-18}$.										
0.0593	81.9	20	2.588	0.8812	32.15	25.01	7.14	120	48	72
7. δ -aminovaleriansäure-Ester. $B = 44000$. $\mu = 2.7 \cdot 10^{-18}$.										
0.0179	79.00	20	2.500	0.8801	29.90	25.90	4.00	223	151	72
		30	2.471	0.8710	29.80		3.90	218	146	72
		40	2.440	0.8618	29.75		3.85	215	141	74
		50	2.409	0.8525	29.65		3.75	209	137	72

bei höher schmelzenden Substanzen ein Kondensator wie Fig. 1 benutzt. Die Substanz wurde vorsichtig eingeschmolzen. Die Resultate, deren Genauigkeit allerdings nicht so gross ist, wie die der Messungen an Flüssigkeiten, finden sich in Tabelle 7, der Vergleich von P_{fest} mit P'' und der optischen Molekularrefraktion in Tabelle 3 (Teil I, S. 144).

Über die Genauigkeit der Ergebnisse ist folgendes zu sagen: Der von EBERT¹⁾ erwähnte grösste Unsicherheitsfaktor, der dadurch entsteht, dass an Stelle der klassischen Statistik die Quantenstatistik benutzt werden kann, ist inzwischen gegenstandslos geworden, da die neue Quantenmechanik ebenfalls zum klassischen Verteilungs-

¹⁾ L. EBERT, Z. physikal. Chem. 114, 430. 1925.

Tabelle 7. Molekularpolarisation einiger fester Stoffe.

Substanz	t in Grad	ϵ	d	P
Diphenyl	17	2.57	1.120	47.3
Diphenylmethan	20	2.47	1.090	50.8
Diphenyläther	20	2.68	1.148	53.2
Diphenylamin	25	2.97	1.148	58.4
Benzophenon	20	3.16	1.146	66.5
<i>o</i> -aminobenzoesäure-Ester . .	15	3.14	1.228	51.2
<i>m</i> -Ester	20	3.52	1.232	56.0
<i>p</i> -Ester	20	3.48	1.216	56.2

faktor führt. Die Genauigkeit der DK-Messungen beträgt etwa 0.3%, die Werte der einzelnen Messreihen untereinander dürften noch genauer sein. Dem entspricht auch die Genauigkeit der Werte von P bei reinen Substanzen oder \bar{P} bei den Lösungen. Für P' , P'' und für μ folgt daraus bei reinen Substanzen eine Fehlergrenze von einigen Prozent. Die aus Messungen an verdünnten Lösungen erhaltenen Werte können natürlich nicht so genau sein, immerhin schätze ich die Ungenauigkeit der Werte von P und μ bei den Substanzen mit grossen Momenten auf nicht mehr als 10%, während sie auch bei den Substanzen mit kleinen Momenten $0.2 \cdot 10^{-18}$ nicht übersteigen dürfte. Dies entspricht einer Ungenauigkeit in P'' von etwa 10 cm^3 .

Bei der Berechnung der Momente aus den Tabellen 4 bis 6 wurde die Molekularpolarisation des Benzols als temperaturunabhängig angenommen und ein Mittelwert eingesetzt. Bei den Messungen am reinen Benzol (Tabelle 1) ist jedoch noch ein kleiner Gang zu erkennen. Man kann diesen, unabhängig von seiner Ursache, bei der Berechnung der Momente berücksichtigen; dadurch werden sie, soweit es sich um Messungen an verdünnten Lösungen handelt, um 0.1 bis $0.2 \cdot 10^{-18}$ grösser werden. (Die Werte für P'' werden um etwa 10% bis 15% kleiner.) Für die nachfolgenden Betrachtungen über die Beziehungen zwischen dem Dipolmoment und der chemischen Konstitution bleibt dieser Einfluss ohne wesentliche Bedeutung, da er auf alle Momente im gleichen Sinne wirkt. Immerhin sollte man aber bei derartigen Betrachtungen nur solche Werte von Dipolmomenten vergleichen, die nach derselben Methode gewonnen sind und sich genügend unterscheiden.

C. Diskussion der Resultate.

1. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter.

Für die hier untersuchten Substanzen sind ausser beim Anilin und beim Äthyläther noch keine anderen Messungen der Dipolmomente veröffentlicht worden. Beim Anilin hat SMYTH¹⁾ bei 18° $1.27 \cdot 10^{-18}$ und bei 75° $1.35 \cdot 10^{-18}$ angegeben. Da aber diese Messungen an der reinen Flüssigkeit ohne Berücksichtigung der Assoziation ausgeführt worden sind, was bei Anilin nicht zulässig ist (vgl. Tabelle 2) möchte ich den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Wert von $1.6 \cdot 10^{-18}$ für besser begründet halten.

Tabelle 8.

Dipolmoment von Äther nach verschiedenen Beobachtern.

$\mu \cdot 10^{18}$	Beobachter	Methode
0.84	DEBYE ³⁾	Temperaturabhängigkeit der $DK_{\text{flüssig}}$
1.22	LANGE	P aus Lösung, P'' optisch
1.27	LERTES	Dipolrotationseffekt
1.43	ISNARDI	Nach GANS aus $DK_{\text{flüssig}}$ berechnet
1.42	SMYTH	Nach GANS aus $DK_{\text{flüssig}}$ berechnet
1.51	SMYTH	Nach GANS aus DK_{Dampf} berechnet
0.99	SÄNGER	Temperaturabhängigkeit der DK_{Dampf}
1.04	ESTERMANN	Temperaturabhängigkeit der $DK_{\text{flüssig}}$

Interessanter ist der Fall des Äthyläthers. Hier liegt eine grössere Anzahl von Messungen vor, die in Tabelle 8 zusammengestellt sind. Von diesen Werten dürften die beiden letzten, die innerhalb der praktisch erreichbaren Genauigkeit übereinstimmen, als die besten anzusehen sein. Es zeigt sich also, dass die optische Bestimmung von P'' zu sehr erheblichen Fehlern Veranlassung geben kann²⁾, dass aber andererseits bei Flüssigkeiten, bei denen die an der Lösung gemessene Molekularpolarisation mit der an der reinen Flüssigkeit erhaltenen übereinstimmt, auch der Temperatureffekt der $DK_{\text{flüssig}}$ das richtige Moment gibt. Das abweichende Ergebnis von DEBYE rührt offenbar daher, dass die alten, der Berechnung zugrunde gelegten Messungen, besonders die bei tiefen Temperaturen, zu ungenau sind, oder dass bei den tiefen Temperaturen vielleicht schon

¹⁾ C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2151. 1924. ²⁾ Siehe auch R. SÄNGER, loc. cit. ³⁾ Von DEBYE aus den in der Literatur vorhandenen DK -Messungen berechnet.

eine Korrektion im Sinne der Theorie von GANS erforderlich wird. Die nach GANS berechneten Momente sind wie in Teil I erwähnt, aus theoretischen Gründen nicht einwandfrei. Auch der aus dem Dipolrotationseffekt gefundene Wert dürfte mit einem grösseren Fehler behaftet sein.

2. Dipolmomente und chemische Struktur.

In nachstehender Tabelle 9 sind die Dipolmomente der drei Gruppen von Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 9.

Gruppe 1		Gruppe 2		Gruppe 3	
Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$
Äthyläther . . .	1.0	Diphenyl . .	< 0.4	Anilin	1.6
Äthyl-isoamyl-äther	1.2	Diphenyl-methan . .	< 0.4	Methylbenzoat	1.8
Diisoamyläther	1.0	Diphenyl-äther	1.0	<i>o</i> -Aminobenzoesäuremethyl-ester	1.0
Diphenyläther	1.0	Diphenyl-amin	1.3	<i>m</i> -Ester	2.4
Anisol	0.8	Benzo-phenon . .	2.5	<i>p</i> -Ester	3.3
Phenetol	1.0			α -Aminovaleriansäuremethyl-ester	1.6
				δ -Ester	2.7

Beim Vergleich der Äther untereinander ergibt sich, dass die symmetrischen Äther alle dasselbe Moment haben. Es rührt also offenbar vom Sauerstoffatom her. Der asymmetrische Äthylamyläther hat, seiner Struktur entsprechend, ein grösseres Moment. Die gemischten Äther Anisol und Phenetol verhalten sich etwas anders, unterscheiden sich aber auch durch die fehlende Übereinstimmung von *P* bei Lösung und Flüssigkeit von den anderen Äthern.

Der Vergleich der zweiten Gruppe zeigt, dass das fast symmetrische Diphenyl durch die Einführung einer CH_2 -Gruppe nur wenig verändert wird. Dagegen ruft ein *O*-Atom (wie beim Wasser) ein deutliches Moment, also eine Asymmetrie, hervor. Ähnlich wirkt die *NH*-Gruppe, während die *CO*-Gruppe ein viel stärkeres Moment erzeugt.

Besonders interessant sind die di-substituierten Benzolderivate, die eine positive und eine negative Gruppe enthalten. Das Moment des *o*-Esters ist kleiner als das von Anilin oder Methylbenzoat, das des *p*-Esters ungefähr gleich der Summe beider Momente. Ein ana-

loges Verhalten hat kürzlich WILLIAMS¹⁾ bei den Nitrotoluolen und SMYTH²⁾ bei den Kresolen gefunden:

Toluol	$\mu = 0.4 \text{ bis } 0.5 \cdot 10^{-18}$		
Nitrobenzol	$\mu = 3.9 \cdot 10^{-18}$	Phenol	$\mu = 1.73 \cdot 10^{-18}$
<i>o</i> -Nitrotoluol	$\mu = 3.75$	<i>o</i> -Kresol	$\mu = 1.54$
<i>m</i> -Nitrotoluol	$\mu = 4.2$	<i>m</i> -Kresol	$\mu = 1.75$
<i>p</i> -Nitrotoluol	$\mu = 4.5$	<i>p</i> -Kresol	$\mu = 1.81.$

Wenn auch bei diesen Reihen die Unterschiede wegen des geringen Einflusses der CH_3 -Gruppe, die ja nicht so ausgesprochen positiv ist wie die NH_2 -Gruppe, nicht so gross und wegen der Verwendung von *R* an Stelle von *P''* nicht so sicher sind wie bei den Aminobenzoesäure-Estern, so gehen doch die Resultate in der gleichen Richtung³⁾. Ob man dieses Verhalten, wie es WILLIAMS versucht, durch geometrische Addition der Momente der einzelnen Substituenten deuten kann, oder ob man noch einen polarisierenden Einfluss der Substituenten auf den Benzolring annehmen muss, lässt sich aus dem vorhandenen Material noch nicht entscheiden. Das letztere erscheint jedoch eher zuzutreffen, denn bei geometrischer Addition unter Annahme des Benzolrings als regelmässiges Sechseck erhält man nicht die experimentell gefundenen Werte, man müsste vielmehr für jeden Stoff eine andere Winkelstellung zwischen den Substituenten annehmen.

Schliesslich sind noch die Ester der beiden α - und δ -Aminovaleriansäuren zu erwähnen, die mit Rücksicht auf die Frage, ob die aliphatischen Ketten gerade oder zusammengebogen sind, interessant erscheinen. Nach den Ergebnissen bei den Benzolderivaten sollte man bei einer geraden Kette aus fünf *C*-Atomen erwarten, dass das Moment des δ -Esters grösser ist als das des α -Esters, während es bei einer zu einem Ring zusammengebogenen Kette umgekehrt sein sollte. Die experimentellen Ergebnisse sprechen also für die

¹⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 178. 1928. ²⁾ C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030. 1927. ³⁾ Es sei hier noch bemerkt, dass die disubstituierten Benzolderivate mit zwei gleichen Substituenten, z. B. die Dinitrobenzole nach WILLIAMS und die Dihalogenbenzole nach ERRERA sich umgekehrt verhalten, bei diesen ist das Moment in der Orthostellung am grössten und wird in der Parastellung *O* oder sehr klein. Eine Ausnahme von dieser Regel scheinen nach einer neuen Veröffentlichung (WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 272. 1928) die Hydrochinonderivate zu machen.

gestreckte Kette, doch erscheinen noch weitere Untersuchungen zu dieser Frage wünschenswert. Sie sind leider wegen der Schwierigkeit der Darstellung solcher Verbindungen nicht leicht durchzuführen.

Zusammenfassung.

1. Eine Untersuchung der zur Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten angewendeten Methoden und ihrer Fehlerquellen ergibt, dass die Fehler, die durch die Verwendung der Molekularrefraktion oder der Polarisierung im festen Zustand an Stelle des „Deformierungsanteils“ im Dipolmoment entstehen, recht erheblich werden können. Ferner wird gezeigt, dass die Verwendung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante im flüssigen Zustand zur Berechnung von Dipolmomenten benutzt werden darf, wenn es sich um nicht assoziierte Flüssigkeiten, z. B. Äther handelt.

2. Bei einer Anzahl von Äthern, Diphenylderivaten und Estern von Aminosäuren wurde die Temperaturabhängigkeit der D.K. einer verdünnten Lösung in Benzol gemessen und aus diesen Ergebnissen die Dipolmomente berechnet.

3. Einige Zusammenhänge zwischen elektrischem Dipolmoment und chemischer Struktur werden diskutiert.

Untersuchung elektrischer Dipolmomente von organischen Molekülen nach der Molekularstrahlmethode¹⁾.

Von

J. Estermann.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 28.)

Die Molekularstrahlmethode wurde für die Ablenkung organischer Moleküle im inhomogenen elektrischen Feld ausgearbeitet und zum Vergleich der elektrischen Dipolmomente einiger organischer Substanzen benutzt. Die auf diesem Wege erhaltene Reihenfolge stimmt mit der aus anderen Bestimmungen erhaltenen überein, auch ergibt sich für die Größenordnung der Momente der richtige Wert.

1. Allgemeines.

Für die Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten kommen folgende Methoden in Betracht:

1. Methoden, die auf der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten beruhen²⁾,
2. die Untersuchung des Dipolrotationseffekts³⁾,
3. die Elektrostriktionsmethode,
4. der Starkeffekt an Bandenspektren,
5. die Molekularstrahlmethode.

Unter allen diesen Methoden nimmt die Molekularstrahlmethode insofern eine Sonderstellung ein, als sie gestattet, das elektrische Moment einzelner Moleküle direkt zu untersuchen und infolgedessen von den Unsicherheiten der anderen Methoden frei ist.

Die Anwendung der Molekularstrahlmethode zur Bestimmung von elektrischen Dipolmomenten ist zuerst von KALLMANN und REICHE⁴⁾, dann von STERN⁵⁾ diskutiert worden. Die ersten Versuche sind von WREDE⁶⁾ an den binären Salzen *KCl*, *KBr*, *KJ* und *TlCl* ausgeführt worden und haben für die Momente dieser Substanzen die richtige

¹⁾ Vorgetragen auf der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Kiel am 7. Juli 1928. ²⁾ Siehe voranstehende Arbeit.

³⁾ M. BORN, Z. Physik 1, 221. 1920. P. LERTES, Z. Physik 6, 56. 1921.

⁴⁾ H. KALLMANN und F. REICHE, Z. Physik 6, 352. 1921. ⁵⁾ O. STERN, Physikal.

Ztschr. 23, 476, 1622; Z. Physik 39, 761. 1926. ⁶⁾ E. WREDE, Z. Physik 44, 261. 1927.

Grössenordnung ergeben¹⁾. Das Prinzip der Methode liegt darin, dass auf ein Molekül, das einen elektrischen Dipol trägt, in einem inhomogenen elektrischen Feld eine ponderomotorische Kraft wirkt. Infolgedessen wird ein Strahl aus derartigen Molekülen beim Durchgang durch ein solches Feld abgelenkt. Die Grösse dieser Ablenkung hängt ausser von den Versuchsbedingungen (Inhomogenität des Feldes, Strahldimensionen) noch von der Grösse des Dipolmoments, der Geschwindigkeit der Moleküle und dem Winkel zwischen der Feldrichtung und der Dipolrichtung ab. Im analogen magnetischen Fall, soweit er bisher untersucht ist, wurden einatomige Moleküle benutzt, die sich infolge der Quantenbedingungen nur in wenigen diskreten Winkeln zur Feldrichtung einstellen können. Daher wird ein solcher Atomstrahl in mehrere diskrete Strahlen aufgespalten und man erhält auf dem Auffänger mehrere getrennte Striche.

Handelt es sich jedoch um mehratomige Dipolmoleküle, so würde infolge der Wärmerotation der Moleküle das Dipolmoment zunächst verschwinden und erst durch den Einfluss des Feldes auf die Rotation wird ein der Feldstärke proportionales Moment erzeugt. Die Grösse dieses induzierten Moments hängt von der Rotationsgeschwindigkeit ab, die nach der Quantentheorie auch die Richtung der Molekülachse im Feld bestimmt. Da bei den grossen Trägheitsmomenten der organischen Moleküle und den verwendeten mittleren Temperaturen die Rotationsquantenzahlen schon recht gross sind, sind praktisch alle Rotationsgeschwindigkeiten und damit auch alle Stellungen im Feld möglich. Man erhält daher auch keine diskrete Aufspaltung, sondern, da Anziehungen und Abstossungen vorkommen, nur eine beiderseitige Verbreiterung des Strahles, die man mit Hilfe klassischer Ansätze berechnen kann.

Zur genauen Berechnung des Dipolmoments aus solchen Versuchen ist es nun erforderlich, die Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahl zu messen. Dies ist bei den bisherigen Versuchen noch nicht möglich gewesen, daher konnte auch eine quantitative Berechnung des Moments noch nicht durchgeführt werden. Es ist aber möglich, wenn man unter sehr ähnlichen Bedingungen (gleiche Feldstärke und Inhomogenität des Feldes, gleiche Strahldimensionen sowie sehr ähnliche Geschwindigkeiten der Moleküle) arbeitet, die Verbreiterung des

¹⁾ Nach einer Notiz in der Nature (118. 555. 1926) hat auch R. J. CLARK Ablenkungsversuche von Molekularstrahlen im elektrischen Felde ausgeführt, jedoch keine quantitativen Resultate erhalten.

Strahls direkt als Mass für das Dipolmoment aufzufassen. Man kann also die Dipolmomente von chemisch sehr ähnlichen Molekülen, z. B. von Isomeren, auf diesem Wege vergleichen.

Bei der Auswertung der Versuche ist noch zu berücksichtigen, dass infolge der Polarisierbarkeit der Moleküle (Deformierungsanteil P'' s. voranstehende Arbeit) das Feld ein weiteres Moment im Molekül erzeugt, das stets, unabhängig von der Rotation, parallel zum Feld steht und daher angezogen wird. Dieser Effekt ist auch bei dipolfreien Substanzen nachweisbar (siehe z. B. Fig. 5 und im Teil II). Bei Verwendung von Dipolmolekülen überlagert sich dann diese einseitige Ablenkung über die von den „natürlichen“ Dipolen herührende beiderseitige Verbreiterung.

2. Beschreibung der Apparatur.

Die Ausarbeitung der Apparatur erfolgte unter Benutzung der im hiesigen Institut gesammelten Erfahrungen über Molekularstrahlversuche, die in früheren Veröffentlichungen¹⁾ niedergelegt sind.

Fig. 1 gibt eine Skizze des endgültigen Apparates, in Fig. 2 ist der innere Teil („Metallapparat“) genauer gezeichnet. Die Strahlen gehen vom Ofenspalt (1) aus. Durch den starr mit dem Ofen durch zwei Konstantanbänder (2) verbundenen Abbildespalt (3) wird ein schmales Bündel ausgeblendet. Dieses läuft dann durch ein elektrisches Feld, das in dem Kondensator (4), der aus Schneide- und Halbzylinder besteht, erzeugt wird, und wird schliesslich auf der mit flüssiger Luft gekühlten Auffangeplatte (5) aufgefangen. Das entstehende Bild wird mit Hilfe des Prismas (6) durch das Fenster (7) von aussen mit einem Mikroskop beobachtet.

Im folgenden seien die Einzelheiten der Apparatur näher beschrieben:

a) Ofen. Der Ofen besteht aus einem durchbohrten Stück Phosphorbronze (8), in das vorn ein Rohr (9) eingeschraubt ist, das den Ofenspalt (1) und den Heizkörper (10) trägt. Das andere Ende ist durch eine Hülse (11), in die die zu verdampfende Substanz (12) eingefüllt wird, verschlossen. Als Heizkörper dient ein platinirtes Röhrchen aus Verbrennungsglas. Durch diese Konstruktion hat der Ofen-

¹⁾ Vgl. besonders O. STERN, Z. Physik **39**, 751. 1926. F. KNAUER und O. STERN, Z. Physik **39**, 764. 1926. A. LEU, Z. Physik **41**, 551. 1927 und die in diesen Arbeiten angegebene Literatur.

spalt die höchste Temperatur des ganzen Ofens. Das Thermoelement (13) (*Cu*-Konstantan) zur Messung der Ofentemperatur ist am Ende der Hülse, also an der kältesten Stelle angebracht, und misst infolgedessen die für den Dampfdruck der Substanz massgebende Temperatur. Am Block (8) sind die beiden Konstantanbänder (2) hart angelötet, die die starre Verbindung zum Abbildespalt herstellen.

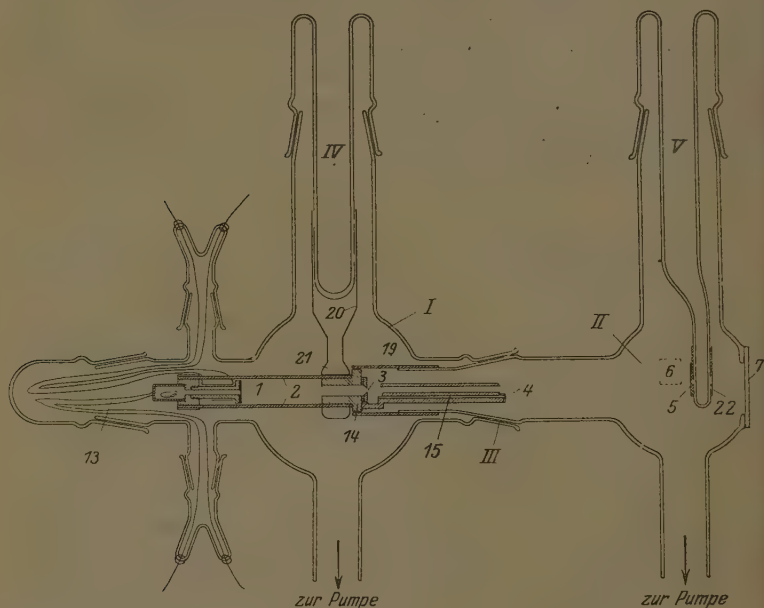


Fig. 1.

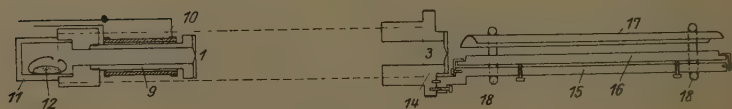


Fig. 2.

b) Abbildespalt und Kondensator. Der Abbildespalt sitzt ebenfalls in einem Block aus Phosphorbronze (14) von ovalem Querschnitt, an dem die den Ofen tragenden Konstantanbänder ebenfalls hart angelötet sind. An ihm ist auch der Schneidenträger (15) des Kondensators angeschraubt. Die Schneide (16), eine dreieckige Messing-

schiene mit einem eingelegten Draht von 0.5 mm Radius, ist mit zwei Schrauben und zwei Winkeln justierbar am Träger befestigt. Der Halbzylinder (17), der die äussere Belegung des Kondensators bildet, ist mit Hilfe von zwei U-förmig gebogenen Glasstäbchen (18) isoliert am Träger befestigt.

c) Glasapparat. Der Glasapparat besteht aus zwei Teilen, dem Ofenraum (I) und dem Feldraum (II), die durch den Schliff (III) verbunden sind. Auf die Verlängerung des Innenschliffs ist eine Messinghülse (19) aufgesetzt, in die der Metallapparat mit dem am Träger des Abbildespalt (14) befindlichen Gewinde eingeschraubt wird. Auf diese Weise sind der Ofen- und der Feldraum bis auf ihre Verbindung durch den Abbildespalt völlig voneinander getrennt. Hierdurch wird verhindert, dass Streustrahlung aus dem Ofenraum in den Feldraum gelangt und dort das Vakuum verschlechtert. Auf dem Dewargefäss (IV), das ebenso wie das Dewargefäss (V) aus Jenaer Felsenglas hergestellt ist, sitzt eine Messinghülse (20), die unten eine federnde Zange (21) trägt, mit der der Metallapparat, der von dieser Zange gehalten wird, gekühlt werden kann. Zur Erzielung eines besseren Wärmekontakts ist das Innenrohr von (IV) verkupfert. Das Dewargefäss (V) trägt ebenfalls eine Messinghülse (22), an der das aus einer polierten Nickelplatte bestehende Auffangeblech befestigt ist. Die Zuleitung zur Ofenheizung und zum Thermoelement sind aus Fig. 1 ersichtlich. Ofen- und Feldraum werden durch zwei Diffusionspumpen über zwei Quecksilberfallen (in der Figur nicht gezeichnet) evakuiert.

d) Elektrisches Feld. Zur Erzeugung der für das Feld erforderlichen Gleichspannung diente eine kleine Kondensatormaschine nach WOMMELSDORF mit Motorantrieb. Zur Konstanthaltung der Spannung, die mit einem elektrostatischen Voltmeter von Hartmann & Braun gemessen wurde, wurde die Maschine durch einen hohen Widerstand überbrückt, so dass sie dauernd mit mässiger Belastung lief und nach etwaigen Funkenentladungen die Normalspannung in wenigen Sekunden wieder erreichte. Der geerdete Pol der Maschine wurde über das Thermoelement mit dem Metallapparat und der Schneide verbunden, die Hochspannung wurde durch einen seitlichen Stutzen mit durchgeschmolzenem Draht dem Halbzylinder zugeführt. Fig. 3 zeigt einen Querschnitt durch den Kondensator. Zur Berechnung der Feldstärke und Inhomogenität an der Stelle der Strahlmitte wurde die Anordnung als Zylinderkondensator betrachtet.

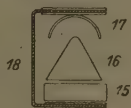


Fig. 3.

e) Dimensionen des Apparates und Versuchsbedingungen. Der Ofenspalt war 1 mm lang und 0.01 mm breit, der Abbildespalt 2×0.02 mm. Der Abstand Ofenspalt—Abbildespalt betrug 6 cm, die Länge des Kondensators 6 cm und die gesamte Strahlenlänge 20 cm. Krümmungsradius der Schneide 0.5 mm, des Halbzylinders 2.5 mm. Abstand der Strahlmitte von der Schneide 0.3 mm. Angelegte Spannung bei allen Versuchen 21000 Volt = 70 ELS-CGS. Feldstärke an der Stelle des Strahles $E = 1.63 \cdot 10^5$ Volt/cm, Inhomogenität $\frac{dE}{dr} = 2.04 \cdot 10^6$ Volt/cm² = 6800 CGS. Ofentemperatur etwa 100° C.

3. Ausführung der Versuche.

a) Justierung. Da Ofenspalt, Abbildespalt und Kondensator starr miteinander verbunden waren, liess sich eine genaue Justierung ziemlich einfach erreichen. Zunächst wurde der Kondensator entfernt und Ofen- und Abbildespalt mittels eines Ablesemikroskops mit Fadenzirkularkreuzokular parallel gestellt. Zur weiteren Justierung wurde ein kleiner Hilfsapparat (Fig. 4) benutzt. Nach Anschrauben der Schneide wurde der Metallapparat im Justierapparat festgeschraubt und der Justierdraht (23), der durch die weit geöffneten Spalte hindurchgezogen war, mit Hilfe der beiden Justierschrauben (24) vor einem Messmikroskop in dem gewünschten Abstand parallel zur Schneide eingestellt. Dann wurden die oberen Backen der beiden Spalte vor dem Mikroskop vorsichtig bis an den Draht herangezogen. Sodann wurde der Draht herausgenommen, Ofen- und Abbildespalt auf die erforderliche Breite eingestellt und der Halbzylinder des Kondensators mit den beiden Glaträgern befestigt.

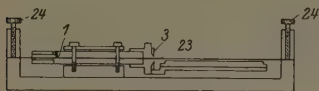


Fig. 4.

b) Sonstige Vorbereitungen. Die Substanz wurde in kleine Glasfläschchen gefüllt und in die Hülse (11) des Ofens hineingetan. Dann wurde der Metallapparat in das Messingrohr (19) eingeschraubt, worauf beide Teile des Glasapparats zusammengesetzt wurden. Das Auffangeblech wurde vor jedem Versuch poliert und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

c) Verlauf der Versuche. Während des Auspumpens wurde das Auffangerohr auf etwa 150° erwärmt, um das Niederschlagen von Dämpfen auf dem Blech zu verhindern. Nachdem ein genügendes

Vakuum erreicht war, wurden die Quecksilberfallen und das Dewargefäß (IV) gekühlt und die Heizung des Ofens eingeschaltet. Hat der Ofen die Versuchstemperatur erreicht, so wird die Hochspannung eingeschaltet und das Auffangerohr (V) mit flüssiger Luft gekühlt. Das obere und untere Ende der Striche (der diesen Stellen entsprechende Teil des Strahls verläuft in so schwachen Feldern, dass keine Ablenkung stattfindet) erscheinen nach 1 bis 2 Minuten, der mittlere Teil nach 5 bis 15 Minuten, je nach der Grösse der Ablenkung. Zur Kontrolle wurden auch Striche ohne Feld hergestellt, siehe z. B. Fig. 8 links. Strichbreite und Ablenkung wurden mit einem Mikroskop mit Okularskala ausgemessen.

4. Versuchsergebnisse.

Zur Untersuchung mit dieser Apparatur waren solche Substanzen geeignet, deren Dampfdruck in der Gegend von 100° C von der Grössenordnung einiger Millimeter war. Um gleichzeitig eine Kontrolle der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Bestimmung von Dipolmomenten nach der Dielektrizitätskonstantenmethode zu haben, wurden unter den dort untersuchten Substanzen folgende zwei Reihen ähnlicher Stoffe ausgewählt:

1. Diphenyl, Diphenylmethan, Diphenyläther und Diphenylketon (Benzophenon),
2. ortho-, meta- und para-Aminobenzoesäuremethylester.

Einige photographische Aufnahmen von abgelenkten bzw. verbreiterten Strichen sind in den Fig. 5 bis 9 wiedergegeben. Es ist deutlich zu sehen, dass die Stärke der Verbreiterung und Ablenkung bei den einzelnen Substanzen ganz verschieden ist. Wenn es auch zunächst noch nicht möglich ist (siehe S. 162), das elektrische Moment der

Tabelle 1. Ergebnisse der Molekularstrahlversuche.

Substanz	Abbildung des Strichs Nr.	Seitliche Verschie- bung in mm	Maximale Breite in mm	μ aus DK
Diphenyl	5	etwa 0.1	etwa 0.15	—
Diphenylmethan . .		" 0.1	" 0.15	$< 0.4 \cdot 10^{-18}$
Diphenyläther . . .	6	" 0.1	" 0.30	$1.0 \cdot 10^{-18}$
Diphenylketon . . .	7	" 0.15	" 0.6	$2.5 \cdot 10^{-18}$
ortho-Ester		" 0.1	" 0.25	$1.0 \cdot 10^{-18}$
meta-Ester	8	" 0.1	" 0.5	$2.4 \cdot 10^{-18}$
para-Ester	9	" 0.1	" 0.65	$3.3 \cdot 10^{-18}$

Moleküle aus den Ablenkungsbildern genau zu berechnen, so kann man doch mit ihrer Hilfe die Momente der Grösse nach ordnen, da alle Versuche unter den gleichen Bedingungen ausgeführt worden sind. Man erhält also die in Tabelle 1 angegebene Reihenfolge.

Diphenyl und Diphenylmethan haben also jedenfalls sehr kleine Momente, Phenyläther und Benzophenon wesentlich grössere. Bei den Aminobenzoesäureestern wächst das Moment in der Reihenfolge ortho-, meta-, para-Verbindung. Die Molekularstrahlversuche bestä-



Fig. 5.

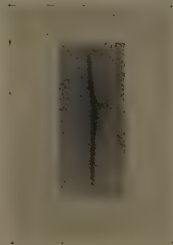


Fig. 6.

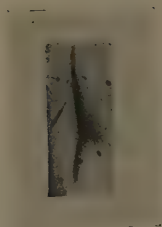


Fig. 7.



Fig. 8.



Fig. 9.

tigen also die aus den Messungen der Dielektrizitätskonstanten erhaltene und in der voranstehenden Arbeit mitgeteilte Reihenfolge der Dipolmomente. Eine überschlagsmässige Auswertung der Ablenkungsbilder gibt Momente von der Grössenordnung 10^{-18} CGS, steht also in Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Resultaten.

An dieser Stelle sei noch auf folgenden Umstand hingewiesen: Aus Tabelle 3 der voranstehenden Arbeit ergibt sich, dass bei Benzophenon und Diphenylmethan die Werte von R bzw. P_{fest} nahezu gleich sind, während der aus dem Temperatureffekt bestimmte Wert von

P'' bei Benzophenon doppelt so gross ist wie bei diesen Substanzen. Auch die Molekularstrahlversuche bestätigen dieses Resultat, denn wie Tabelle 1 sowie die Fig. 5 und 7 zeigen, ist beim Benzophenon die seitliche Verschiebung, die ein Mass für P'' darstellt, wesentlich grösser als beim Diphenylmethan. Es folgt somit auch aus den Molekularstrahlversuchen, dass der aus dem Temperatureffekt bestimmte Wert von P'' den auf anderen Wegen erhaltenen Werten vorzuziehen ist.

5. Zusammenfassung.

Von Diphenyl, Diphenylmethan, Benzophenon und Diphenyläther, sowie von ortho-, meta- und para-Aminobenzoesäureestern wurden Molekularstrahlen in einem inhomogenen elektrischen Feld abgelenkt. Die aus diesen Versuchen erhaltene Reihenfolge der Dipolmomente stimmt mit der aus den Messungen der Dielektrizitätskonstante erhaltenen überein.

Heliumuntersuchungen. II.

Anwendung des empfindlichen Heliumnachweises auf Fragen der Elementumwandlung.

Von

Fritz Paneth und Kurt Peters.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 28.)

Mit einer besonders empfindlichen Methode werden die Angaben der Literatur über eine Heliumbildung als Folge künstlicher Elementverwandlung nachgeprüft. Es werden die Vorsichtsmassregeln angegeben, die bei solchen Versuchen beachtet werden müssen. Werden diese eingehalten, so kann keine Heliumbildung beobachtet werden, die die Grössenordnung 10^{-10} cm³ erreicht. Die Methode des hochempfindlichen Heliumnachweises wird auch auf Probleme der natürlichen Elementumwandlung angewendet.

Wir haben in Mitteilung I eine Methode beschrieben, welche den Nachweis von Helium bis herunter zur Grössenordnung 10^{-10} cm³ gestattet¹⁾. Wenn man auf die Erreichung einer so hohen Empfindlichkeit verzichtet, kann die Methode nicht unbeträchtlich vereinfacht werden und bietet dann gegenüber den früher beschriebenen Verfahren zum Heliumnachweis den Vorteil eines sehr zuverlässigen und doch raschen Arbeitens; in dieser vereinfachten Form haben wir die Methode zur Analyse von Erdgasen²⁾ und zur Altersbestimmung von Meteoriten³⁾ verwendet.

Eine Inanspruchnahme der Methode bis zur äussersten Grenze ihrer Leistungsfähigkeit war aber bei der Untersuchung von Fragen der Elementumwandlung nötig; gerade diese Probleme waren es, derentwegen wir uns bemüht haben, die Methode so empfindlich wie irgend möglich zu gestalten, und zwar aus folgendem Grunde.

Es gibt in der Literatur eine grosse Anzahl von Beobachtungen, bei denen das Auftreten von Helium als Folge einer künstlichen Elementverwandlung beschrieben worden ist. Diese Beobachtungen sind zwar von verschiedenen Seiten bestritten worden, gegenüber den

¹⁾ F. PANETH und K. PETERS, Z. physikal. Chem. **134**, 353. 1928. ²⁾ F. PANETH, H. GEHLEN und K. PETERS, Z. anorgan. Chem. 1928. ³⁾ F. PANETH, H. GEHLEN und P. L. GÜNTHER, Z. Elektrochem. 1928.

negativen Resultaten kann aber immer der Einwand erhoben werden, dass die Versuchsbedingungen bei der Nachprüfung nicht ebenso günstig gewesen wären wie bei den Originalversuchen und dass deshalb keine zur Beobachtung genügende Heliummenge entstanden sei. Dieser Einwand, der tatsächlich immer von neuem gemacht worden ist, lässt sich schwer direkt widerlegen¹⁾. Wenn es aber gelingt, eine Nachweismethode für Helium zu entwickeln, welche noch den 1000sten bis 10000sten Teil jener Heliummenge, deren Neubildung in den Originalversuchen behauptet worden ist, zu entdecken vermag, so dürfte ein negatives Ergebnis völlig beweisend sein, da man nicht wird annehmen können, dass ein geringes Abweichen von den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen die Ausbeute sofort auf einen so verschwindenden Bruchteil heruntergedrückt hat. Mit einer so verfeinerten Methode hofften wir ferner auch die eventuellen Fehlerquellen der früheren Versuche aufdecken zu können, und schliesslich schien es uns auch unabhängig von den bereits in der Literatur vorliegenden, teils positiven, teils negativen Beobachtungen nicht zwecklos, die Beständigkeit der chemischen Elemente bis zu der äussersten mit den heutigen Hilfsmitteln erreichbaren Grenze zu prüfen.

Die Entstehung von Helium spielt bekanntlich auch bei den Fragen des natürlichen Elementzerfalls eine sehr wichtige Rolle, und manche dieser Fragen sind auch heute noch ungeklärt; so ist z. B. die Herkunft des Heliums in Kalium- und Berylliumsalzen noch völlig dunkel. Auch auf diese verwandten Probleme haben wir unsere empfindliche Methode anzuwenden versucht, worüber am Ende dieser Mitteilung berichtet wird.

1. Nachprüfung der Versuche über eine Entstehung von Helium beim Bombardieren von Salzen mit Kathodenstrahlen.

(Experimentell bearbeitet von H. GEHLEN.)

In dem bekannten Buch von J. J. THOMSON über Strahlen positiver Elektrizität finden sich ausführliche Angaben darüber, dass beim Bombardieren von Alkalisalzen (und zwar besonders von Kaliumjodid) mit Kathodenstrahlen regelmässig Helium auftritt²⁾. Diese Angaben

¹⁾ Vgl. A. C. G. EGERTON, Proc. Royal Soc., London, Ser. A **91**, 180. 1915; A. PIUTTI, Z. Elektrochem. **28**, 452. 1922. ²⁾ J. J. THOMSON, Rays of positive Electricity, Longmans, London 1913, S. 122ff. Siehe ferner auch J. N. COLLIE und H. J. PATTERSON, J. Chem. Soc. London **103**, 419. 1913. J. N. COLLIE, H. J. PATTERSON und I. MASSON, Proc. Royal Soc., London [A] **91**, 30. 1915. R. W. RIDING und E. C. C. BALY, Proc. Royal Soc., London [A] **109**, 186. 1925.

sind fast unverändert auch noch in der zweiten Auflage dieses Buches (1921) wiederholt. R. STRUTT, welcher andere Versuche über künstliche Elementverwandlung widerlegte¹⁾, hat die Richtigkeit der Beobachtungen von J. J. THOMSON trotzdem für möglich gehalten, da die Empfindlichkeit der Kanalstrahlanalyse besonders hoch sei.

Ein Vergleich mit unserer spektroskopischen Methode ergibt, dass diese noch wesentlich empfindlicher ist als die THOMSONSche Kanal-

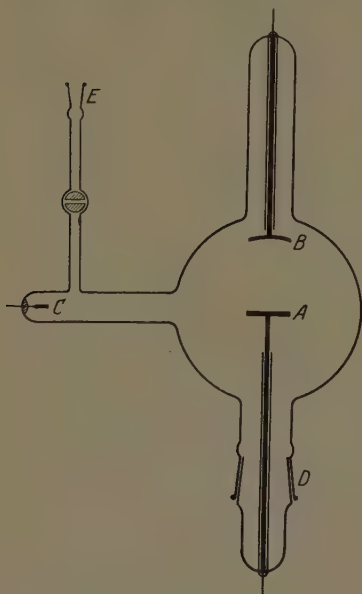


Fig. 1.

strahlanalyse. THOMSON gibt an²⁾, dass er leicht die Heliummenge erfassen kann, die in 1 cm^3 Luft vorhanden ist und dass die Menge Helium, die er bei seinen Umwandlungsversuchen als neu entstanden betrachtet, diesen Wert gelegentlich erreicht hat; das sind $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ Helium. Die Empfindlichkeitsgrenze unserer Methode liegt bei 10^{-10} cm^3 Helium, bzw. in komplizierteren Versuchen, bei denen minimale Verunreinigungen durch Luft nicht ganz auszuschliessen sind, bei 10^{-9} cm^3 . Der 5000ste Teil der Heliummenge, die THOMSON beobachtet hat, konnte uns demnach nicht entgehen.

Die Versuche wurden in naher Anlehnung an die von THOMSON beschriebene Anordnung in einer

Entladungsröhre der in Fig. 1 gezeichneten Form ausgeführt. Die Antikathode A ist mit Hilfe des Schliffs D herausnehmbar und besteht aus einem Aluminiumteller, der mit einem Platinblech bedeckt ist. Die Kathode B und die Anode C sind ebenfalls aus Aluminium gefertigt.

Vor der Untersuchung wurde das Salz geschmolzen und ein Teil des Schmelzkuchens mit Platindraht auf der Antikathode befestigt. Hierauf wurde die Antikathode in die Röhre eingesetzt und diese mit dem Schliff E an die in Mitteilung I beschriebene und in Fig. 1 (S. 358)

¹⁾ R. J. STRUTT, Proc. Royal Soc., London [A] 89, 499. 1914. ²⁾ J. J. THOMSON, loc. cit., S. 123.

abgebildete Universalapparatur zum Heliumnachweis angeschlossen. Jetzt wurde mit Wasserstoff gründlich ausgespült und dann solange evakuiert, bis Kathodenvakuum erreicht war. Sodann wurde der Weg zur Pumpe geschlossen und das Salz auf der Anodenplatte während mehrerer Stunden der Einwirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt. Da hierbei viel Gas abgegeben wird, muss während dieser Zeit das an der Apparatur vorgesehene Kohlerohr in flüssiger Luft gekühlt werden. Die Entladung wurde durch einen kräftigen Funkeninduktor bewirkt.

Nach Ausschalten der Entladung wurde etwas Sauerstoff in die Apparatur hineingelassen und der während des Bombardements freigewordene Wasserstoff in der früher beschriebenen Weise im Palladiumofen verbrannt. Durch Einlassen von Sauerstoff in das Entladungsrohr und ruckweises Öffnen des Hahnes bei gekühlten Kohlerohren wurde der gesamte Gasinhalt schliesslich in die Analysenapparatur überführt¹⁾ und in der Capillare spektroskopisch auf Helium geprüft. Die von uns ausgeführten Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Bombardiertes Salz	Dauer des Bombardements in Stunden	Helium
KCl	2.5	weniger als 10^{-9} cm ³
KCl	6.5	weniger als 10^{-9} cm ³
KJ	6.0	weniger als 10^{-9} cm ³

¹⁾ Dieses Verfahren, Edelgase mit einem Hilfgas zu transportieren, ist allgemein anwendbar und kann in vielen Fällen eine Pumpe ersetzen; es gelingt damit ohne Schwierigkeit, kleine Mengen von Edelgasen quantitativ aus einem grossen Volumen in ein kleines zu überführen. Die folgende schematische Fig. 2 möge dies erläutern. Man bringt durch Hahn 1 einige Millimeter eines leicht durch gekühlte Kohle adsorbierbaren Gases (z. B. O₂, N₂ oder Ar), oder eines durch flüssige Luft allein leicht kondensierbaren Gases (z. B. CO₂) zu dem Edelgas nach A, welches nach B „gepumpt“ werden soll. Durch

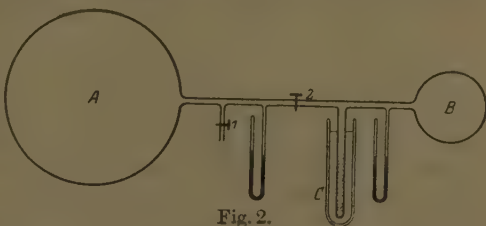


Fig. 2.

mehrmaliges kurzes Öffnen des Hahnes 2 lässt man das Gasgemisch sodann nach rechts strömen, wo das Hilfgas in C kondensiert wird, während das Edelgas sich in B ansammelt. Mit weiteren kleinen Mengen Hilfgas, die man in A einströmen lässt, kann das Edelgas quantitativ aus A nach B gebracht werden.

Wie man sieht, ist das Ergebnis völlig negativ, d. h. auch bei 6stündigem Bombardement von Kaliumchlorid und Kaliumjodid mit Kathodenstrahlen entsteht auch nicht der 5000ste Teil der Heliummenge, die THOMSON beobachtet hat. Ihr Ursprung muss daher ein anderer gewesen sein (siehe darüber am Schluss dieser Arbeit).

2. Nachprüfung der Versuche über die Entstehung von Helium beim Durchgang elektrischer Entladungen durch Wasserstoff.

Die Literatur über die Entstehung von Helium — und gelegentlich auch von Neon — beim Durchgang elektrischer Entladungen durch Wasserstoff ist bereits recht umfangreich. Wir wollen nur die wichtigeren Arbeiten besprechen. Die ersten Angaben stammen von COLLIE und PATTERSON¹⁾, MASSON²⁾ und COLLIE, PATTERSON und MASSON³⁾. Sie wurden bestritten von LAWSON⁴⁾, STRUTT⁵⁾, MERTON⁶⁾, EGERTON⁷⁾, PIUTTI und CARDOSO⁸⁾, CARDOSO⁹⁾, PIUTTI¹⁰⁾, PIUTTI und BOGGIO-LERA¹¹⁾ und von ALLISON und HARKINS¹²⁾, aber in jüngster Zeit mit Bestimmtheit wiederholt von RIDING und BALY¹³⁾, die allerdings noch eine spezielle Hypothese über die Notwendigkeit der Anwesenheit von Stickstoff hinzufügten.

Wir haben die Nachprüfung in zwei verschiedenen Anordnungen vorgenommen, mit Metallelektroden und in einem Glasozonisorator. Sehr wesentlich ist, dass bei beiden Versuchsanordnungen die Entladungsrohre vollständig unter Wasser lagen, so dass eine Erwärmung des Glases und dadurch entstehende Durchlässigkeit für atmosphärisches Helium ausgeschlossen war.

¹⁾ J. N. COLLIE und H. J. PATTERSON, J. Chem. Soc. London **103**, 419. 1913. Proc. Chem. Soc. **29**, 22 u. 217. 1913. ²⁾ I. MASSON, Proc. Chem. Soc. **29**, 233. 1913. ³⁾ J. N. COLLIE, H. J. PATTERSON und I. MASSON, Proc. Royal Soc., London [A] **91**, 30. 1915. ⁴⁾ R. W. LAWSON, Physikal. Ztschr. **14**, 938. 1913. ⁵⁾ R. J. STRUTT, Proc. Royal Soc., London [A] **89**, 499. 1914. ⁶⁾ T. H. MERTON, Proc. Royal Soc., London [A] **90**, 549. 1914. ⁷⁾ A. C. G. EGERTON, Proc. Royal Soc., London [A] **91**, 180. 1915. ⁸⁾ A. PIUTTI und E. CARDOSO, Gazz. chim. Ital. **50**, I, 5. 1920. ⁹⁾ E. CARDOSO, Atti R. Accad. Lincei [5], **31**, I, 28. 1922. ¹⁰⁾ A. PIUTTI, Z. Elektrochem. **28**, 452. 1922. ¹¹⁾ A. PIUTTI und BOGGIO-LERA, Gazz. chim. Ital. **53**, 473. 1923. ¹²⁾ K. ALLISON und W. D. HARKINS, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 814. 1924. ¹³⁾ R. W. RIDING und E. C. C. BALY, Proc. Royal Soc., London [A] **109**, 186. 1925.

a) Versuche mit Metallelektroden.

Der zu diesen Versuchen verwendete Apparat ist in Fig. 3 abgebildet; er bestand aus einem U-Rohr mit Aluminiumelektroden. Die Art ihrer Einschmelzung und die Anordnung des Rohres unter Wasser sind aus der Zeichnung ohne weiteres verständlich. Durch den rechts in der Figur gezeichneten Schliff stand das Rohr mit der Universalapparatur (Mitteilung I, S. 358) in Verbindung. In dieser wurde nach Beendigung der Versuche der Wasserstoff in einem Unterwassercalciumofen absorbiert und zuletzt in der beschriebenen Weise spektroskopisch auf Helium und Neon geprüft.

Über die ausgeführten Versuche gibt Tabelle 2 Aufschluss; der angewendete Strom war ein Wechselstrom von 50 Perioden/Sek.

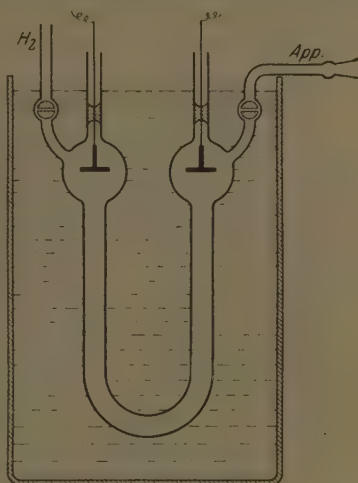


Fig. 3.

Tabelle 2.

Vers.-Nr.	Wasserstoffdruck in mm	Spannung in Kilovolt	Stromstärke in Milliamp.	Zeit in Stunden
1	1	65	33	6
2	1	65	33	16
3	30	15	13	1
4	55	15	30	48
5	85	16	25	11
6	85	22	25	12

Die Aluminiumelektroden zerstäubten merklich, besonders stark beim Versuch Nr. 2 (1 mm Druck und 16 Stunden Dauer). Das Analysenergebnis war rein negativ; auch bei einer Versuchsdauer von 48 Stunden bei einer Stromstärke von 30 Milliamp. lag eine Neubildung von Helium, wenn sie überhaupt vorhanden war, unter 10^{-10} bis 10^{-9} cm³. Nur bei den ersten Versuchen mit neuen U-Rohren wurde eine Spur Helium (etwa 10^{-8} cm³) mit einer noch geringeren Menge Neon beobachtet. Die Tatsache, dass sich die auftretende

Heliummenge von Versuch zu Versuch verringerte, zeigte so gut wie sicher, dass es sich hier um Helium handelte, das an den Glaswänden adsorbiert war und durch die Wirkung der elektrischen Entladungen im Wasserstoff in Freiheit gesetzt wurde. Auch die Beimengung einer wesentlich geringeren Menge Neon spricht für diese Deutung (siehe Mitteilung III).

b) Versuche mit einer „Wasserstoffelektrode“.

Da, wie immer man sich den Mechanismus einer Heliumentstehung aus Wasserstoff vorstellen mag, eine hohe Konzentration von Wasserstoff die vermutete Heliumbildung begünstigen muss, aber bei den Entladungen nur relativ verdünnter Wasserstoff zur Verwendung kam, haben wir einen Versuch durchgeführt, bei dem die Elektrode eine Palladiumcapillare war, aus der beständig Wasserstoff austrat, und an deren Oberfläche daher der Wasserstoff dauernd in viel höheren Konzentrationen vorhanden war als im Gasraum. Man kann wohl auch für diese Elektrode den aus der Elektrochemie wässriger Lösungen entnommenen Ausdruck „Wasserstoffelektrode“ gebrauchen. Wir verwendeten eine spiralförmige Palladiumcapillare, wie sie in Fig. 2 der Mitteilung I (S. 360) abgebildet ist; diese wurde durch Widerstandsheizung auf Rotglut gehalten und liess pro Minute rund 50 cm^3 Wasserstoff aus dem Glasrohr in den Kolben einströmen; dieser Wasserstoff wurde durch einen angeschlossenen Calciumofen kontinuierlich absorbiert, so dass der Gasdruck im Kolben sich bei etwa 10 mm Quecksilberdruck hielt. Die Palladiumcapillare war mit einem Pol eines grossen Funkeninduktors verbunden, während der andere Pol zu einer in etwa 6 cm Abstand von der Palladiumcapillare in den Kolben eingeschmolzenen Platindrahtspirale führte. Während 5 Stunden wurden im Kolben Entladungen zwischen der rotglühenden und beständig vom Wasserstoff durchströmten Palladiumcapillare und der Platinspirale übergehen gelassen. Die darauf durchgeführte Heliumanalyse liess erkennen, dass eine etwa gebildete Heliummenge 10^{-7} cm^3 noch nicht erreicht hat. Eine tiefere Grenze kann bei diesem Versuch deswegen nicht angegeben werden, weil die Piceindichtung der Stromzuführungen nicht völlig luftdicht ist (vgl. Mitteilung I, S. 361, Anm. 1) und darum nach abgeschlossenem Versuch in der Capillare rund 10^{-8} cm^3 Neon-Helium vorhanden waren.

c) Versuche mit einem Ozonisator.

Um den Einwand zu entkräften, dass bei den Versuchen mit Metallelektroden eine etwa gebildete Heliummenge von dem zerstäubten Metall okkludiert worden sei und darum nicht beobachtet werden konnte, haben wir auch noch Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen auf Wasserstoff unter Vermeidung der Metallelektroden vorgenommen. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 4 ersichtlich. Der Apparat bestand im wesentlichen aus einer der üblichen Siemens-Ozonröhren, die in einen Trog mit Kühlwasser tauchte; dieses Kühlwasser diente gleichzeitig als Aussenelektrode. Der innere Teil der Röhre war mit Wasser gefüllt, in das die andere Stromzuführung eintauchte. Zum Schutz der Durchschmelzung der Glasröhre wurde das im Innern befindliche Wasser mit einer 5 cm hohen Schicht von flüssigem Paraffin überdeckt (siehe die Figur). Bei Belastungen über 16000 Volt wurde das Glas der Röhre von einem Funken durchschlagen und zertrümmert.

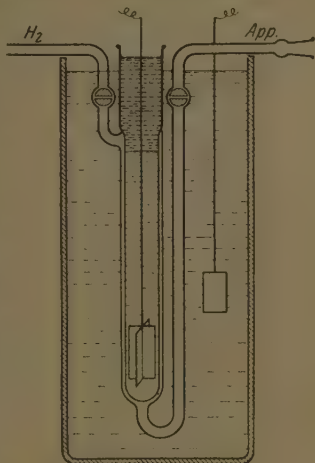


Fig. 4.

Über die von uns ausgeführten Versuche mit Ozonröhren gibt die Tabelle 3 Auskunft.

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Wasserstoffdruck in mm	Spannung in Kilovolt	Stromstärke in Milliamp.	Dauer in Stunden
1	10	9	10	10
2	15	14.5	12	16
3	30	10	10	12
4	760	9	60	13
5	760	10	10	18
6	760	14	10	5

Bei Versuch 3 und 5 wurde ein grosser Funkeninduktor verwendet, bei den anderen Versuchen ein Siemens-Transformator 110/60000 Volt. Bei Versuch 6 wurde als Variante eine sehr häufige Unterbrechung der Entladung vorgenommen.

Nach Abschluss der Versuche wurde der Wasserstoff entweder durch einen Calciumofen absorbiert oder durch eine Palladiumcapillare

ausgesaugt. Das Ergebnis der Spektralanalyse war etwas verschieden, je nachdem ob frisch hergestellte Ozonröhren verwendet wurden, oder eine Röhre schon längere Zeit im Betrieb war. Im ersteren Fall erhielten wir in der Spektralcapillare regelmässig geringe Mengen (bis 10^{-8} cm^3) Neon-Helium mit deutlicher Heliumanreicherung gegenüber dem Luftverhältnis. Dieser Effekt verschwand aber völlig, wenn die Röhre bereits mehrere Stunden mit Wasserstoffüllung in Betrieb gewesen war. Es handelt sich demnach hier genau um denselben Effekt, den wir auch bei den oben beschriebenen Versuchen der elektrischen Entladung in einem U-Rohr mit Metallelektroden beobachtet hatten, nämlich um das Ausspülen eines im Glas gelösten Gemisches von Helium mit sehr wenig Neon. Ozonröhren, bei denen dieser Ausspüleeffect bereits abgeklungen war, lieferten völlig reine negative Resultate, und wir können daher die obere Grenze für eine Heliumbildung hier zu 10^{-10} cm^3 angeben.

3. Versuche über die Wirkung elektrischer Entladungen auf Wasserstoffverbindungen.

Wir haben bereits oben einen Versuch erwähnt, bei dem wir elektrische Entladungen auf Wasserstoff in höherer Konzentration, als er sich in den Entladungsröhren findet, haben einwirken lassen (Verwendung einer von Wasserstoff durchströmten Palladiumcapillare als Elektrode). Wenn man die Wirkung elektrischer Entladungen auf Wasserstoff hoher Konzentration prüfen will, könnte es am einfachsten scheinen, Entladungen durch komprimiertes Wasserstoffgas hindurchzuschicken. Die Ausführung solcher Versuche ist aber experimentell nur mit grossen Hilfsmitteln möglich, da der normale, unter Druck zur Verfügung stehende Bombenwasserstoff wegen seines geringen Luftgehaltes nicht brauchbar ist¹⁾. Auch haben uns einige Versuche, die wir mit einer BERTHELOTSchen Bombe anstellten, gezeigt, dass sich solche Apparaturen kaum genügend vollständig entgasen lassen. Wir sind deshalb dazu übergegangen, den erwünschten kleineren Abstand der Wasserstoffatome nicht durch Druck zu erzeugen, sondern Wasserstoffverbindungen anzuwenden, von denen uns flüssiges Paraffin wegen seines hohen Isoliervermögens für unsere Versuche am geeignetsten erschien. Der Abstand der Wasserstoff-

¹⁾ Die nach unseren Versuchen vorhandenen 10^{-5} bis 10^{-4} cm^3 Luft in 1 Liter Wasserstoff machen Bombenwasserstoff für die geplanten Versuche schon unwendbar.

atome in Paraffin ist, wie sich leicht berechnen lässt, etwa so gross, wie in Wasserstoffgas bei 1000 Atm., ein Druck, dessen Erzeugung bei gleichzeitiger Einhaltung des erforderlichen Reinheitsgrades allergrösste Schwierigkeiten bereiten würde.

Unsere Versuchsanordnung war folgende (Fig. 5). Der Kolben *G* ist durch einen mit flüssigem Paraffin gedichteten Schliff *K*, welcher das mit Quecksilber gefüllte Elektrodengerührrohr *J* trägt, oben verschlossen; er wird durch *M* evakuiert und mehrmals mit reinstem Wasserstoff ausgespült, während gleichzeitig das Paraffinbad *H*, das mit dem Schliff *C* über den Kolben geschoben ist, durch die Heizwicklung *D* auf 140° erhitzt wird, um den Reaktionsraum bis zur äussersten Grenze luftfrei zu machen. Dann lässt man unter fortwährendem Pumpen durch den Hahn *N* aus dem Tropftrichter *O* langsam Quecksilber bis zum Niveau *E* eintropfen. (Dadurch wird gleichzeitig eine völlige Entfernung der im Quecksilber enthaltenen Luft erzielt.) Auf gleiche Weise wird dann aus *O* flüssiges Paraffin bis zum Niveau *F* eingefüllt und bei einer Temperatur des Bades von 140° im Vakuum, bzw. unter Ausspülen mit Wasserstoff, ausgekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur,

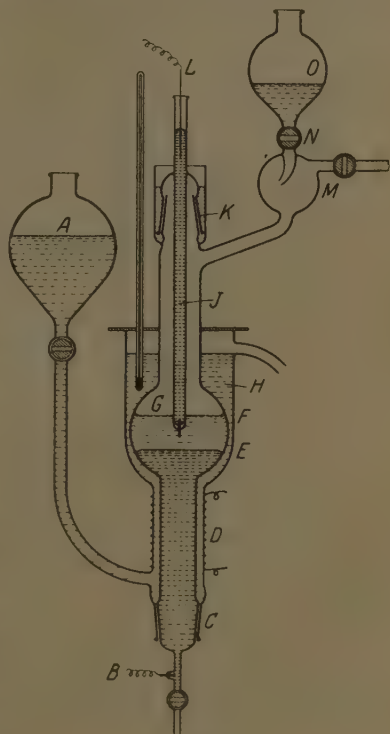


Fig. 5.

das durch Nachfliessenlassen von kaltem Paraffin aus *A* beschleunigt werden kann, wird eine Funkenentladung eingeschaltet; diese geht über zwischen der Quecksilberfläche *E*, die durch eine Platineinschmelzung bei *B* mit dem einen Pol des Transformators verbunden ist, und der Platinelektrode am unteren Ende des Rohres *J*, die zum anderen Pol *L* führt, und durchschlägt dabei eine 5 bis 10 mm

dicke Schicht von flüssigem Paraffin. Es wurde ein Siemens-Transformator 110/60 000 Volt benutzt, wobei die Primärspannung eines 50periodigen Wechselstromes nahe bei 110 Volt gehalten wurde.

Nach einigen Minuten begann das Paraffin trübe und dunkel gefärbt zu werden, und seine stetig zunehmende Zersetzung führte zu einer Wasserstoffentwicklung, die nach 1stündigem Betrieb bereits 30 cm^3 pro Minute erreichte. Dieser Wasserstoff wurde bei einem Versuch durch glühendes Calcium absorbiert, bei einem anderen durch zwei 30 cm lange Palladiumcapillaren ausgesaugt. Sodann wurden die geringen Wasserstoffreste (unter 1 mm Druck), die dabei noch zurückblieben, mit Sauerstoffüberschuss an Palladiumschwamm verbrannt. Der Gasrest in der Spektralcapillare bestand aus 10^{-10} cm^3 Neon-helium ohne merkliche Heliumanreicherung; wir können daraus schliessen, dass eine eventuelle Heliumbildung auch bei diesen Versuchen von 1 Stunde Dauer sicher unter 10^{-9} cm^3 lag.

Wir glauben, dass diese Experimente über Entladungen in Paraffin den Schluss zulassen, dass auch bei Versuchen unter sehr hohen Drucken eine Heliumbildung bis zur Grössenordnung 10^{-9} cm^3 nicht zu erwarten ist, wenn nicht wesentlich höhere elektrische Spannungen zur Anwendung kommen.

4. Versuche über die Wirkung von β - und γ -Strahlen auf Wasser und Quecksilber.

Bekanntlich entsprechen die Energien der Strahlen radioaktiver Stoffe so hohen Potentialen, wie sie im Laboratorium noch nicht hergestellt werden können. Hierauf beruht ja der Erfolg der Atomzertrümmerung mittels α -Strahlen, der mit keiner anderen Energiequelle erreicht werden kann. Da α -Strahlen selber Heliumkerne sind, lässt sich eine eventuelle Bildung von Helium unter der Einwirkung von α -Strahlen natürlich spektroskopisch nicht beobachten; wohl aber kann man untersuchen, ob die Bestrahlung gewisser Substanzen mit β - und γ -Strahlen zu einer Heliumbildung führt¹⁾. Die Aussichten sind bei der viel kleineren Energie dieser Strahlen von vornherein gering; da sich solche Versuche mittels unserer Apparatur aber mit wesentlich höherer Genauigkeit als früher anstellen lassen, haben wir auch in dieser Richtung einige Experimente ausgeführt.

Für Versuche mit β -Strahlen kamen Radiumpräparate zur Verwendung, die in so dünnen Glasröhrchen eingeschmolzen waren, dass

¹⁾ Vgl. A. DEBIERNE, Ann. Phys. [9], 2, 478. 1914.

der grösste Teil der β -Strahlung und natürlich auch die ganze γ -Strahlung hindurchging. Die zu γ -Versuchen verwendeten Präparate waren in Platin-Iridiumcapillaren von 0.2 mm Wandstärke und ausserdem im Glasröhrchen eingeschlossen. Als zu bestrahlende Substanzen wählten wir Wasser und Quecksilber, weil nur bei flüssigen Substanzen die Reinigung leicht so weit getrieben werden kann, dass die Abwesenheit von Helium bis zur Grössenordnung 10^{-10} cm^3 garantiert ist. Wasser und Quecksilber wurden im Hochvakuum in geeigneten Gefässen auf die Radiumröhrchen destilliert und zwischen 4 und 64 Tagen der Einwirkung der β - (und γ)-Strahlung oder der γ -Strahlung ausgesetzt. Die nach dieser Zeit vorgenommene Untersuchung des Wassers und Quecksilbers auf Helium ergab negative Resultate. Da die meisten Versuche keine Spur Neon oder Helium erkennen liessen, kann hier als obere Grenze einer Heliumbildung 10^{-10} cm^3 angegeben werden; in einigen Versuchen ist die Genauigkeit wegen des Vorhandenseins kleiner Helium-Neonmengen aus Luft etwas geringer. Folgende Tabelle 4 gibt die Art der Bestrahlung und die erhaltenen Ergebnisse im einzelnen wieder:

Tabelle 4.

Versuchs-Nr.	Angewandte Radiummenge in Milligramm Radiumelement	Art der Umbüllung	Bestrahlte Substanz	Dauer der Bestrahlung in Tagen	Menge des gebildeten Heliums in cm^3
1	17	1 Glasröhrchen	Wasser	64	weniger als 10^{-8}
2	140	18 Pt-Jr-Röhrchen	"	7	" " 10^{-9}
3	140	18 Pt-Jr-Röhrchen	"	7	" " 10^{-10}
4	35	3 Glasröhrchen	"	24	" " 10^{-8}
5	140	18 Pt-Jr-Röhrchen	"	21	" " 10^{-9}
6	100	1 Glasröhrchen (doppelt ¹⁾)	Quecksilber	4	" " 10^{-10}
7	100	1 Glasröhrchen (doppelt ¹⁾)		21	" " 10^{-10}
8	20	1 Pt-Jr-Röhrchen	"	14	" " 10^{-10}

¹⁾ Es sei erwähnt, dass bei Versuch 6 und 7 der Zwischenraum zwischen beiden Glasröhrchen getrennt untersucht und bei beiden Versuchen darin etwa 10^{-7} cm^3 ganz reines Helium gefunden wurde. Das zu diesen Versuchen verwendete Radiumpräparat von 100 mg Stärke, für dessen leihweise Überlassung wir Herrn O. HAHN und Frä. LISE MEITNER vom Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Dahlem herzlich danken, war uns in einem anscheinend tadellos zugeschmolzenen Glasröhrchen über-

Auch die Versuche, unter der Einwirkung radioaktiver Strahlung eine Heliumbildung nachzuweisen, sind demnach völlig negativ verlaufen.

5. Versuche, eine Heliumbildung in Beryllium- und Kaliumsalzen nachzuweisen. (Mitbearbeitet von P. L. GÜNTHER.)

Aus den Untersuchungen heliumhaltiger Mineralien durch STRUTT ist bekannt, dass der Heliumgehalt der meisten Mineralien als direkte Folge des Zerfalls der in ihnen vorhandenen radioaktiven Substanzen angesehen werden kann¹⁾. Aus dem Gehalt des betreffenden Minerals an Uran und Thorium und der Zeit, welche seit seiner Erstarrung verflossen ist, lässt sich berechnen, wieviel Helium sich gebildet haben muss. Der tatsächlich gefundene Heliumgehalt ist oft wesentlich kleiner, weil viele Mineralien das Helium nicht festzuhalten vermögen, so dass es allmählich in die Atmosphäre entweicht. Es gibt aber Kalium- und Berylliummineralien, die einen viel höheren Heliumgehalt aufweisen, als sich aus ihrem geologischen Alter und ihrem Gehalt an radioaktiven Substanzen verstehen lässt. Hier liegt selbstverständlich der Gedanke nahe, dass unbekannte radioaktive Zerfallsvorgänge zur Entstehung des Heliums geführt haben. Da Kalium radioaktiv ist, hat man öfters vermutet, dass sich neben seiner bekannten β -Strahlung vielleicht auch noch ein sehr langsam verlaufender α -strahlender Vorgang abspielt (etwa als Zerfall des aus dem Kalium entstehenden Calciumisotopes), und ebenso ist auch bei Berylliummineralien gelegentlich vermutet worden, dass ihr Heliumgehalt auf radioaktive Vorgänge im Element Beryllium zurückzuführen sei. Wir haben uns darum die Aufgabe gestellt, durch einen direkten Versuch zu prüfen, ob eine Heliumbildung durch Kalium- und Berylliumsalze stattfindet. Zunächst haben wir eine Reihe von Vorversuchen angestellt, um zu erproben, innerhalb welcher Zeit und mit welchen Mengen eines bekannten schwach aktiven Stoffes wir imstande sind, eine Bildung von Helium zu finden,

geben worden. Die Vermutung, dass dieses innere Glasröhrchen undicht sei, wurde in der Weise geprüft, dass der Zwischenraum zwischen beiden Glasumhüllungen mit Luft gefüllt und diese dann in ein Emanationselektroskop gesaugt wurde; es zeigte sich ein deutlicher Emanationsgehalt dieser Luft. Die Untersuchung auf Helium kann demnach auch ein Mittel bieten, um die Dichtigkeit der Umhüllungen von radioaktiven Präparaten zu prüfen, wenn ein Emanationselektroskop — das noch wesentlich empfindlicher ist! — nicht zur Verfügung steht. ¹⁾ R. J. STRUTT, Proc. Royal Soc., London [A] 80, 572. 1908.

und wie gering die Mengen radioaktiver Substanzen sein können, in denen wir noch Helium nachweisen können. Zur Prüfung des ersten Punktes haben wir eine Lösung von Thoriumnitrat verwendet, zur Prüfung des zweiten neben dem aktiven Niederschlag des Thoriums (über dessen Verwendung zu Eichzwecken wir schon in der Mitteilung I berichtet haben) sehr geringe Mengen von Uranpecherz und von Monazit. Wir wollen zunächst kurz über die Resultate dieser Versuche berichten, da sie auch ein gewisses selbständiges Interesse haben dürften.

a) Nachweis der Heliumbildung in einer Lösung
von Thoriumnitrat.

Der Versuch, die Heliumentwicklung aus Thoriumsalzen nachzuweisen, ist bisher erst einmal gemacht worden, und zwar von SODDY¹⁾. Er liess eine Lösung von 350 g Thorium 203 Tage stehen und fand darin 10^{-6} cm³ Helium. Wir nahmen zu unseren Versuchen nur 42 g Thorium (entsprechend 100 g Thoriumnitrat) und untersuchten die Heliumbildung schon nach 113 Tagen. Die zu erwartende Heliummenge lässt sich bei Thorium nicht exakt berechnen, wenn nicht der Gehalt des Thors an seinem Isotop Radiothor und dessen Zerfallsprodukten genau bekannt ist. In unserem Fall war eine Menge von mindestens $5 \cdot 10^{-8}$ cm³ Helium zu erwarten, also eine Quantität, die mit unserer Methode ganz leicht nachzuweisen sein musste. Es ist uns auch gelungen, eine Heliummenge dieser Grössenordnung festzustellen, aber nur nach Beachtung besonderer Vorsichtsmassregeln beim Auskochen der Lösung und Abschmelzen der Kolben. Denn eine Reihe von Fehlversuchen hatte gezeigt, dass es schwerer ist, als wir erwartet hatten, bei derartigen Versuchen das Auftreten störender Mengen von Neon und Helium aus der Luft und aus dem Glas zu vermeiden.

Um eine völlige Luftfreiheit der Thoriumnitratlösung zu erzielen, wurde diese in einem Kolben *A* (siehe Fig. 6) mit Zerschlageventil *B* 1 Stunde lang in einem Wasserbad *C* durch einen Tauchsieder *D* auf fast 100° erhitzt und unter häufigem Ausspülen mit völlig luftfreiem Elektrolytwasserstoff und Abpumpen unter stark vermindertem Druck ausgekocht, bis etwa 100 cm³ Wasser in die mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen *E* und *F* überdestilliert waren. (Um ein Verstopfen der vorgelegten Kondensationsgefässe mit Eis zu verhindern und trotzdem

¹⁾ F. SODDY, Philos. Mag. [6] 16, 513. 1908.

das Eindringen von Wasserdampf in die Quecksilberdampfstrahlpumpe unmöglich zu machen, ist es zweckmässig, das eine Gefäss *E*, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, nicht ganz bis zu den beiden Ansatzrohren in flüssige Luft zu tauchen, während *F* so tief wie möglich eingetaucht wird¹⁾. Dann wurde bei *G*, wo vorher eine dickwandige Verengung angebracht war, abgeschmolzen und der Kolben mit der Thoriumnitratlösung unter Wasser aufbewahrt, um ein Eindringen von Helium aus der Luft mit Sicherheit zu verhindern (siehe

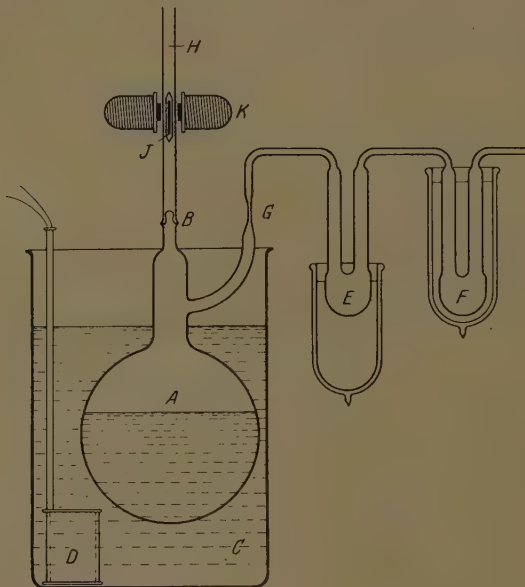


Fig. 6.

Mitteilung III, diese Zeitschrift 1928). Vor dem Öffnen wurde der Zerschlagebolzen *J* aus Bergkristall mit Eisenkern in das Ansatzrohr *H* vorsichtig eingeführt und dieses sodann, wieder unter Zwischenschaltung von zwei Kondensationsgefässen, an die Analysenapparatur angeschmolzen. Die Analysenapparatur wurde nun mitsamt dem Raum *H* bis *B* gut evakuiert und gegen die Pumpe verschlossen. Dann wurde

¹⁾ Diese Anordnung wurde auch beim „Entlüften“ des Elektrolyseurs, Mitt. I, S. 364, mit Vorteil verwendet.

in bekannter Weise mittels des elektromagnetisch gehobenen Bolzens *J* die Kappe *B* zerschlagen, wodurch der Weg zur Überführung der in *A* enthaltenen Gase zur Apparatur frei wird. Wie vor dem Zerschmelzen, wurde auch nach dem Öffnen die Lösung ausgekocht und die Gase dann durch Ausspülen mit Sauerstoff quantitativ in die Analysenapparatur überführt. Nach der üblichen Verbrennung des Wasserstoffs konnte in der Capillare des Mac Leods der Gasrest, und zwar etwas mehr als die Hälfte der Gesamtmenge, beobachtet werden. Das Spektrum entsprach nach unserer Tabelle (Mitteilung I, S. 371) einer Heliummenge von 10^{-8} cm³, in guter Übereinstimmung mit der berechneten Menge ($2.7 \cdot 10^{-8}$ cm³).

Trotz aller Vorsichtsmassregeln war auch bei diesem Versuch eine minimale Verunreinigung von Neon neben Helium vorhanden. Die gelbe Neonlinie D 5 war schwach neben der helleuchtenden gelben Heliumlinie D 3 zu sehen, so dass schätzungsweise 10^{-10} bis 10^{-9} cm³ Neon aus Luft dem Helium aus Thorium beigemischt war. Wird das Auskochen nicht ganz so gründlich vorgenommen wie oben beschrieben, so kann das auftretende Neon die Nachbildung von Helium bis zur Grössenordnung 10^{-8} cm³ völlig verdecken.

b) Nachweis der Heliumbildung beim Zerfall von Thorium *B* + Thorium *C*.

Wie in Mitteilung I, S. 366 bis 369, angegeben, ist es uns mit unserer Methode möglich gewesen, das aus dem radioaktiven Niederschlag des Thoriums (= Thorium *B* + Thorium *C*) entstehende Helium spektroskopisch sichtbar zu machen und zur Eichung unserer Apparatur im Gebiet der Grössenordnungen 10^{-7} bis 10^{-10} cm³ zu verwenden.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier noch einen Versuch zu beschreiben, welcher erkennen lässt, mit welcher Genauigkeit auch noch mit diesen sehr kleinen Heliummengen gearbeitet werden kann. Zweck dieses Versuchs war festzustellen, ob zwei auf unabhängigen Wegen gewonnene Heliummengen derselben Grössenordnung mit unserer Apparatur als identisch zu erkennen sind.

Ein Präparat Thorium *B* + Thorium *C* von 1.64 mg Radiumäquivalent wurde während 12 Stunden in der in Mitteilung I, S. 367, beschriebenen Apparatur zerfallen gelassen. Nach der dort angegebenen Berechnungsart und unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Mac Leod-Kugel zu den anderen Teilen der Apparatur mussten in

unserer Spektralcapillare $3.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ Helium enthalten sein. Aus demselben Präparat von Thorium $B + C$ wurde, als es bereits auf die Aktivität von 0.3 mg abgeklungen war, abermals Helium aufgefangen und die in 48 Stunden produzierte Menge zum Teil in einer anderen MacLeod-Kugel gesammelt. Diese Menge sollte $8.0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$ Helium entsprechen. Durch Unterteilung der zuerst erhaltenen grösseren Heliummenge auf Teile der Apparatur mit ausgemessenem Volumen wurde der beim neuerlichen Steigen des Quecksilbers in der Capillare vorhandene Bruchteil auf den, dem zweiten Heliumwert sehr nahe liegenden Wert $8.9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$ verringert, und beide Spektren verglichen. Das Entladungsbild war in beiden Capillaren nunmehr völlig identisch und entsprach der in Tabelle 1 unserer ersten Mitteilung angegebenen Linienverteilung für die Grössenordnung 10^{-8} cm^3 (drei starke, zwei schwache Heliumlinien).

Unterteilung einer grösseren Heliummenge in der Apparatur und direkte Erzeugung von Helium durch radioaktiven Zerfall hatten demnach tatsächlich völlig übereinstimmende Mengen Helium ergeben. Durch diesen und ähnliche Versuche haben wir gefunden, dass man auch noch 10^{-8} bis 10^{-9} cm^3 Helium quantitativ aus einer sehr engen Capillare zurückholen und wie grosse Gasmengen volumetrisch unterteilen kann¹⁾. Es braucht wohl kaum betont zu werden, dass dieses mit Helium erhaltene günstige Ergebnis nicht auf chemisch reaktionsfähige und zur Adsorption neigende Gase übertragen werden darf.

c) Nachweis von Helium in minimalen Mengen radioaktiver Mineralien.

Eine mit freiem Auge kaum sichtbare Menge Uranpecherz wurde auf der Mikrowaage gewogen und diese 0.0003 g zur Heliumbestimmung in ein kleines Gefäss von der Form des in Mitteilung I, S. 367, beschriebenen gebracht. An Stelle des Wassers war jetzt Königswasser in eine Birne des Gefässes eingefüllt und wurde in der dort beschriebenen Weise auf das Uranpecherz überdestilliert. Das Helium gab in einer Spektralcapillare von 0.2 mm lichter Weite unter der Einwirkung der elektrischen Entladung bei mehreren Zentimetern Fadenlänge einen weithin sichtbaren leuchtenden Heliumfaden. Die Menge wurde zu $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ Helium bestimmt. Danach würde

¹⁾ Wenn der Quecksilberfaden in der engen Capillare abreisst, lässt sich durch Abheizen mit der leuchtenden Flamme eines Handgebläses das Quecksilber daraus vertreiben und dadurch das Helium in Freiheit setzen.

auch noch im 100 000sten Teil der angewendeten Menge Uranpecherz, das wäre in $3 \cdot 10^{-9}$ g, das Helium mit unserer Methode nachweisbar sein.

Die geringste von uns untersuchte Menge Monazit wog 0.00017 g. Sie wurde in einem besonderen Ofen, dessen Beschreibung in Mitteilung V (Z. Elektrochem. 1928) gegeben wird¹⁾, unter Wasser aufgeschlossen und ergab ein glänzendes Heliumspektrum²⁾. Es lässt sich berechnen, dass von Monazit die Grössenordnung 10^{-10} g, von Thorianit sogar 10^{-11} g, zum sicheren Nachweis des Heliums in unserer Apparatur genügen.

Man ersieht daraus ohne weiteres, dass die Methode sich vorzüglich eignet, um auch sehr schwach radioaktive Substanzen auf ihren Heliumgehalt zu untersuchen, und dass z. B. aus einem Mineral, das 10 millionenmal weniger Helium enthält als Monazit, bei 10 g Ausgangsmaterial noch gut messbare Mengen Helium erhalten werden. Kombiniert mit einer Bestimmung der Radioaktivität ist es darum mit dieser Methode möglich, fast in jedem Mineral irdischen oder kosmischen Ursprungs das Alter zu bestimmen, da alle Mineralien ohne Ausnahme eine minimale Menge Radium und Thorium enthalten (siehe Mitteilung V über die Altersbestimmung von Meteoriten, Z. Elektrochem. 1928).

d) Versuche, die Entstehung von Helium in Beryllium- und Kaliumsalzen nachzuweisen.

Bevor wir darangingen, den Nachweis einer Neubildung von Helium in Kaliumsalzen zu versuchen, haben wir uns durch eigene Analysen von dem abnorm hohen Heliumgehalt von Kalium- und Berylliummineralien überzeugt. Die in Wasser löslichen Alkalisalze wurden in dem in Mitteilung I, S. 367, beschriebenen Gefässe in Lösung gebracht; die Berylliummineralien wurden in dem im vorigen Abschnitt erwähnten Ofen mittels Kalium- und Natriumkarbonat aufgeschlossen. Die Ergebnisse unserer Analysen, die wir auch auf Steinsalz ausgedehnt haben, sind in Tabelle 5 wiedergegeben³⁾.

1) Siehe auch Diss. P. L. GÜNTHER, Berlin 1928. 2) Für Unterteilungsversuche haben wir Helium gewöhnlich durch blosses Erhitzen von Monazitsand hergestellt; hierbei wird aber, im Gegensatz zum Aufschliessen, nicht die gesamte Heliummenge gewonnen. 3) Die Steinsalz- und Sylvinproben wurden uns direkt von den verschiedenen Fundorten gesandt, für die freundliche Vermittlung dieser Sendungen danken wir verbindlichst Herrn Direktor O. F. Kaselitz von der Kaliforschungsanstalt G. m. b. H. in Leopoldshall bei Stassfurt.

Tabelle 5.

Mineral	Herkunft	Helium in 10^{-6} cm ³ pro Gramm	
			Mittelwert
Steinsalz, farblos	Krügershall	0.1	
Steinsalz, blau	Vienenburg	0.1	
„ „	„	0.3	
Sylvin	„	0.95	1.0
„	„	1.1	
„	Berlepsch	7.2	
„	„	5.0	5.8
„	„	4.4	
„	„	6.8	
„	Stassfurt	13	
„	„	14	9.4
„	„	5.6	
„	„	5.2	
Phenakit (16% Be)	Brasilien	280	
Beryll (5.0% Be)	Norwegen	5000	

Bezüglich des blauen Steinsalzes sei betont, dass wir im Gegensatz zu VALENTINER¹⁾ darin keinen grösseren Heliumgehalt als im farblosen Steinsalz gefunden haben. Unsere Werte für den Heliumgehalt von Sylvinen stehen in guter Übereinstimmung mit den von STRUTT²⁾ erhaltenen, der als Mittelwert $5 \cdot 10^{-6}$ cm³ Helium pro Gramm Sylvin angibt. Bei den Berylliummineralien wechselt der Heliumgehalt stark mit dem Fundort; die Angabe von STRUTT, dass der Beryll bei geringem Gehalt an dem Element Beryllium wesentlich mehr Helium enthält als Phenakit, kam auch bei unseren Analysen zum Vorschein.

Wenn das Helium in Kalium- und Berylliumsalzen seine Entstehung einem Zerfall dieser beiden Elemente verdankt, so muss es prinzipiell möglich sein, die Neubildung von Helium in Lösungen von Salzen dieser Elemente genau so zu beobachten, wie in Lösungen von Uran- oder Thoriumsalzen. Wenn die beiden Elemente nicht direkt unter Heliumbildung zerfallen, sondern vielleicht nur Glieder einer radioaktiven Zerfallsreihe sind, in denen später α -Strahler auftreten,

¹⁾ S. VALENTINER, Kali 6, 1. 1912; die von VALENTINER angewendete Methode einer spektroskopischen Schätzung des Heliumgehalts in Gegenwart von Wasserstoff dürfte sehr unsicher sein. ²⁾ R. STRUTT, Proc. Royal Soc., London [A] 81, 278. 1908.

so muss diese Heliumbildung zwar nicht in neu hergestellten Salzen von Kalium- und Beryllium, wohl aber in Lösungen von Kalium- und Berylliummineralien stattfinden. (Auf die verschiedenen Möglichkeiten, die vom radioaktiven Standpunkt hier zu diskutieren wären, gehen wir nicht ein.) Leider ist der Heliumgehalt dieser Mineralien zwar gross verglichen mit dem der inaktiven Gesteine, aber immer noch verschwindend klein gegenüber dem Heliumgehalt von Uran- und Thormineralien; denn 1 g Sylvin enthält 10^{-6} bis 10^{-5} cm³ Helium und 1 g Beryll 10^{-3} bis 10^{-2} cm³, während z. B. 1 g Monazit 1 cm³ Helium liefert. Die Aussichten, innerhalb von Monaten oder Jahren eine Heliumbildung zu beobachten, sind dementsprechend viel geringer, selbst wenn die Hypothese des radioaktiven Ursprungs dieses Heliums richtig ist.

Wir haben eine Anzahl von Kolben ganz in derselben Weise, wie es oben bei der Lösung von Thoriumnitrat beschrieben ist, mit Lösungen von Beryllium- und Kaliumsalzen und von Sylvinen gefüllt, verschlossen, und sie nach etwas mehr als einjährigem Warten auf Helium untersucht. Die Resultate waren insofern enttäuschend, als wir in der Mehrzahl der Kolben infolge Anwesenheit von Spuren von Neon die angestrebte Genauigkeit in der Heliumuntersuchung nicht erreicht haben. Nur ein einziger Kolben, gefüllt mit 250 g Kaliumnitrat, erwies sich als völlig luftfrei. Da hier auch keine Spur von Helium zu entdecken war, können wir aus diesem Versuch schliessen, dass sich aus der angegebenen Menge Kaliumnitrat während 14 Monaten noch nicht 10^{-9} cm³ Helium gebildet haben. Wenn demnach aus Kalium Helium entsteht, so kann die pro Gramm und Jahr produzierte Menge nur geringer sein als $4 \cdot 10^{-12}$ cm³.

Dieselbe obere Grenze ergab sich auch aus einem anderen Versuch. Es standen uns verschiedene alte Kalium- und Berylliumsalze mit genau bekannter Herstellungszeit zur Verfügung¹⁾. Man kann annehmen, dass im Falle einer Nachbildung von Helium innerhalb der Salze zwar nicht das ganze Helium, aber doch ein beträchtlicher Bruchteil zurückgehalten wird. Wir haben darum alle diese Salze auf Helium untersucht. Auch hierbei war der Gehalt an Luft störend, der sich auch bei sehr gründlichem Auspumpen vor dem Lösen nicht ganz vermeiden liess. Als am weitesten luftfrei erwies sich eine Probe eines 35 Jahre alten Kaliumjodids; hier war weder Neon noch eine Spur

¹⁾ Wir danken Herrn Direktor Karl Peters, Oranienburg, für die freundliche Überlassung dieser Salze.

Helium zu finden. In 35 Jahren hatten sich demnach aus den verwendeten 8 g offenbar weniger als 10^{-9} cm³ Helium gebildet, also wieder pro Gramm und Jahr weniger als $4 \cdot 10^{-12}$ cm³ Helium.

Leider ist dieser Maximalwert noch nicht niedrig genug, als dass sich weitere Schlüsse auf die Heliumentwicklung daraus ziehen liessen. Denn da 1 g Sylvin $5 \cdot 10^{-6}$ cm³ Helium enthält, ist zur Erreichung dieses Wertes bei einer Heliumproduktion von $4 \cdot 10^{-12}$ cm³ pro Jahr nur ein Zeitraum von 1 Million Jahren nötig. Die Kalisalzlagertstätten sind aber wesentlich älter; die Bildung derselben erfolgte in der Zechsteinperiode des Perm, und aus Altersbestimmungen nach der Heliummethode hat man für das Perm ein Mindestalter von 38 Millionen Jahren errechnet¹⁾. Unser Ergebnis kann also die Möglichkeit noch nicht ausschliessen, dass sich das Helium im Laufe der Zeit aus dem Kalium gebildet hat. Man sieht aber, dass sich die Empfindlichkeitsgrenze, wo eine Entscheidung möglich wird, vermutlich wird erreichen lassen.

Wir haben wieder eine Anzahl von Kolben mit Lösungen grösserer Mengen von Salzen und Mineralien der beiden Elemente Kalium und Beryllium verschlossen und beabsichtigen, erst nach einer Reihe von Jahren die Probe auf eventuell gebildetes Helium zu wiederholen.

Zusammenfassung.

Wir haben die in der Literatur vorliegenden Angaben über eine Bildung von Helium beim Bombardieren von Salzen mit Kathodenstrahlen und beim Durchgang von elektrischen Entladungen durch Wasserstoff nachgeprüft und vollständig negative Resultate erhalten. An diesem Ergebnis änderte sich auch nichts, als der Wasserstoff in wesentlich höherer Konzentration angewendet wurde, als bei den bisherigen Versuchen. Da unsere Methode zum Heliumnachweis 1000 bis 10000 mal empfindlicher ist als die von früheren Autoren verwendeten, glauben wir nicht, dass das negative Ergebnis darauf zurückgeführt werden kann, dass wir die Versuchsbedingungen nicht ebenso günstig getroffen haben. Das Auftreten von Helium und Neon bei den früheren Versuchen muss demnach auf anderen Ursachen beruhen. Nach unseren Erfahrungen kommen hierfür folgende Fehlerquellen in Betracht²⁾.

¹⁾ Siehe O. HAHN, Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde. Verlag Springer 1926, S. 13.

²⁾ Die nähere experimentelle Begründung für die im folgenden geäusserten Ansichten über den Einfluss des Glases wird in Mitteilung III gegeben werden.

Wenn gleichzeitig mit dem Auftreten von Helium auch das von Neon beobachtet wird, hat ein Eindringen von Luft in die Apparatur stattgefunden. Aus der Intensitätsverteilung der Neon- und Heliumlinien lässt sich diese Herkunft der beiden Edelgase meist mit Sicherheit erkennen.

Wenn bei Abwesenheit von Neon nur Helium auftritt, so kann dafür ein bloss mechanisches Eindringen von Luft nicht verantwortlich gemacht werden, da dies niemals eine Verschiebung des Neon-Heliumverhältnisses, wie es in Luft vorliegt, bewirkt. Die relativ grossen Mengen Helium — 10^{-6} cm³ und darüber — die von manchen Autoren beschrieben worden sind, können aber in die Apparatur gelangen, wenn irgendein Glasbestandteil, der von atmosphärischer Luft umgeben ist, während des Versuchs erhitzt wird. Durch Anbringung von Vakuummänteln mit Wasserkühlung um die zu erhitzenden Teile der Apparatur kann man diese Fehlerquelle vermeiden und damit das Auftreten so grosser Heliummengen verhindern.

Trotz dieser Vorsichtsmassregel können noch sehr kleine Mengen von fast neonfreiem Helium — etwa bis zur Grössenordnung 10^{-8} cm³ — auftreten; dies geschieht dann, wenn ein Glasbestandteil erhitzt wird, der zwar während des Erhitzens gegen atmosphärische Luft geschützt ist, aber vorher mit ihr in Berührung war. Der Effekt tritt nicht mehr auf, wenn der betreffende Glasteil einmal erhitzt worden ist, am besten in Gegenwart von Wasserstoff, und der Versuch wiederholt wird, bevor atmosphärische Luft von neuem mit ihm in Berührung gekommen ist.

Wenn auch auf diese Vorschrift geachtet wird, ist bei keinem der beschriebenen Versuche künstlicher Elementverwandlung Helium auch nur in der Grössenordnung 10^{-10} cm³ festzustellen.

Die Einwirkung der β - und γ -Strahlung starker Radiumpräparate auf Wasser und Quecksilber führt auch nicht zur Bildung von Helium in Mengen der Grössenordnung 10^{-10} cm³.

Versuche über die Neubildung von Helium in Kalium- und Berylliumsalzen haben noch kein abschliessendes Ergebnis geliefert. Die Anwendbarkeit des empfindlichen Heliumnachweises auf andere radioaktive Fragen wird an verschiedenen Beispielen gezeigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren ergebensten Dank für die Gewährung von Mitteln aus.

Die-Oxydation des Schwefeldampfes bei niedrigen Drucken.

Von

N. Semenoff und G. Rjabinin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 7. 28.)

Die Untersuchung der photochemischen Reaktionen vom Standpunkte des Einsteinschen Gesetzes führte bekanntlich zum Schlusse, dass wir in den meisten Fällen eine Ausbeute bekommen, die viele hunderte, tausende und millionen Male¹⁾ grösser ist, als wenn jedes Lichtquant eine elementare Reaktion hervorruft. Solche Abweichungen, die nur bei den exothermen Reaktionen auftreten, sind dadurch bedingt, dass auf Kosten der Energie, die bei der primären Reaktion des durch Licht erregten Zentrums ausgeschieden wird, ein neues aktives Zentrum geschaffen wird usw., so dass wir eine Kette von Reaktionen vor uns haben. Als Beispiel wollen wir den von Nernst für die Vereinigung von H_2 und Cl_2 vorgeschlagenen Mechanismus betrachten:



usw.

Der Gedanke der kettenartigen Reaktion im Falle der Vereinigung von H_2 und Cl_2 ist durch die Versuche von WEIGERT und KELLERMANN²⁾ glänzend bestätigt worden. Was aber den NERNSTschen Mechanismus anbetrifft, so wurde er für den ersten Anteil der Reaktion durch die Arbeit von KUHN³⁾, für den zweiten Anteil von POLANYI und BOGDANDY⁴⁾ und für den dritten Anteil von BONHOEFER⁵⁾ bestätigt.

Eine solche Vorstellung von kettenartigen Prozessen bei den thermischen Reaktionen, ist zum erstenmal in einer Arbeit von

¹⁾ Siehe zu BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. 1913, S. 85, 329. ²⁾ WEIGERT und KELLERMANN, Z. physikal. Chem. 1, 107. 1923. ³⁾ KUHN, Z. Physik 1926

⁴⁾ POLANYI und BOGDANDY, Z. Elektrochem. 1927, S. 554. ⁵⁾ BONHOEFER, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 6. 1927.

CHRISTIENSEN und KRAMERS¹⁾ theoretisch entwickelt²⁾ worden, auf Grund des von KLEIN und ROSSELAND und besonders von FRANCK eingeführten Begriffes der Stösse zweiter Art. Es ist zu bedauern, dass CHRISTIENSEN und KRAMERS diese Theorie auf den besonders unzutreffenden Fall einer endothermen Reaktion — Zersetzung von Stickstoffpentoxyd — angewandt haben, wobei ihre Resultate, wie TOLMAN³⁾ gezeigt hatte, den Erfahrungstatsachen widersprechen. Mit einem weit grösseren Erfolg ist diese Theorie von CHRISTIENSEN⁴⁾ bei der Deutung der Erscheinung der negativen Katalyse benutzt worden. Durch die Arbeiten von BÄCKSTRÖM⁵⁾ kann diese Theorie in einem gewissen Masse als experimentell bewiesen gelten.

Wir glauben aber, dass dieser kettenartige Mechanismus in den thermischen Reaktionen zum erstenmal eine direkte experimentelle Bestätigung gefunden hat in einigen Versuchen über die Oxydation des Phosphordampfes, welche von einem von uns⁶⁾ und von CHARITON und WALTA⁷⁾ im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind.

Die Sache liegt so, dass die Rolle der Kettenprozesse dann besonders klar hervortritt, wenn auf Kosten der Energie, die bei Reaktion eines aktivierten Moleküls ausgeschieden wird, mehr als ein neues aktives Molekül gebildet wird. Stellen wir uns den folgenden Fall vor: es reagieren zwei Moleküle A_2 und B und bilden als Produkt AB . Nehmen wir an, dass das A -Atom die aktive Partikel darstellt. Infolge der Reaktion $A + B$ erhalten wir ein Molekül AB^* , das einen Vorrat überschüssiger Energie besitzt, der gleich der Summe der Aktivierungsenergie von A_2 (der Hälfte der Dissoziationsenergie in Atome) und der halben Reaktionsenergie $A_2 + 2B = 2AB$ ist. Beim Zusammenstoss dieses AB^* mit A_2 kann diese Energie für einen Dissoziationsprozess von A_2 in Atome aufgewandt werden, d. h. das Verschwinden eines aktiven Moleküls führt zum Auftreten zweier neuer aktiver Moleküle. Falls der Zusammenstoss von AB^* mit der Gefässwand oder mit dem B -Molekül zu einer nutzlosen Vergeudung der überschüssigen Energie führt, so kann die mittlere Anzahl α der neuen aktiven Moleküle, die als Resultat der Reaktion eines aktiven Mole-

¹⁾ CHRISTIENSEN u. KRAMERS, Z. physikal. Chem. 1923, S. 104, 451. ²⁾ Diese Vorstellung gründete sich auf eine Verallgemeinerung, die von BODENSTEIN über den Mechanismus der Reaktion $H_2 + Cl_2$ gegeben wurde.

³⁾ TOLMAN, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1524. 1925.

⁴⁾ CHRISTIENSEN, J. physic. Chem. 28, 145. 1924.

⁵⁾ BÄCKSTRÖM, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1460. 1927.

⁶⁾ Z. Physik 46, 109. 1927.

⁷⁾ CHARITON und WALTA, Z. Physik 39, 547. 1926.

küls auftreten, stark variieren in Anhängigkeit von der Gefässgrösse, vom Partialdruck der Komponenten usw. Bei gewissen Bedingungen wird $\alpha > 1$ sein, bei anderen $\alpha < 1$. Es gibt einen prinzipiellen Unterschied im Gange der Reaktion, welcher davon abhängt ob $\alpha < 1$ oder $\alpha > 1$ ist. Ist $\alpha > 1$, so genügt es schon eine ganz winzige Anzahl aktiver Zentren, damit die Reaktion fortwährend automatisch beschleunigt werde — wir haben einen typischen Explosionsvorgang. Ist $\alpha < 1$, so kann die Reaktion, falls wir die Anzahl der primären infolge der Wärmebewegung aktivierten Moleküle durch n_0 bezeichnen, beliebig langsam vor sich gehen (nach der Formel $W = \frac{n_0}{1 - \alpha}$ ¹⁾). Charakteristisch

für die besprochenen Arten von Prozessen ist das folgende Phänomen: eine Reaktion, die mit einer ausserordentlich kleinen Geschwindigkeit vor sich geht, kann plötzlich bei gewissen äusseren Bedingungen in eine Explosion übergehen. Die Bedingung dafür ist $\alpha > 1$. Die Phänomene dieser Art sind schon lange bei der Reaktion der Phosphorverbrennung beobachtet worden. Eine Reihe von Autoren hatten schon im vorigen Jahrhundert darauf hingewiesen, dass die Verbrennung des Phosphors nur in einem gewissen Intervall von O_2 -Drucken möglich ist: $p < p_{\max}$, $p > p_{\min}$.

Das Phänomen des Minimaldruckes wurde sicher festgestellt und eingehend studiert von J. CHARITON und S. WALTA und einem von uns. Dabei wurde eine Theorie entwickelt, auf Grund der Vorstellungen über den kettenartigen Mechanismus der Reaktionen. In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, dass der Verbrennungsprozess des Schwefeldampfes ebenfalls nur in einem ganz bestimmten Intervall der O_2 -Drucke vorgeht. In diesem Fall erhalten wir einen noch sicheren Beweis unserer Theorie. Ist nämlich $\alpha > 1$, so wird sich der Verbrennungsprozess nur dann entwickeln können, wenn beim Anfang eine wenn auch winzig kleine Anzahl aktiver Zentren vorhanden ist. Sind sie nicht vorhanden, so kann der Prozess nicht beginnen. Gerade diesen Fall haben wir bei der Verbrennung der Schwefeldämpfe. Deshalb wird meistens bei $p_{\min} < p < p_{\max}$ experimentell überhaupt keine spontane Verbrennung des Schwefeldampfes beobachtet. Aber es genügt diese Zentra einzuführen, indem z. B. dem Sauerstoff kaum merkbare Spuren Ozons zugemischt werden, damit die Verbrennung plötzlich auftritt und fort dauert (als aktive Zentren für diese Reak-

¹⁾ Ausführlich siehe SEMENOFF, Z. Physik 48, 571. 1928.

tion dienen augenscheinlich Sauerstoffatome). Dieses Phänomen erinnert uns an die Rolle winzig kleiner Wasserspuren bei verschiedenen Verbrennungsprozessen. Wahrscheinlich stammen diese wunderlichen Eigenschaften des Wassers von einem Prozess dieser Art: die aktiven Zentra können nur in der Nähe der H_2O -Moleküle auftreten, aber weiter entwickelt sich der Prozess dann von selbst. Damit wird auch die Eigentümlichkeit klar, weshalb winzig kleine Spuren des Wassers die Reaktion beschleunigen, ein weiteres Zufügen des Wassers aber einflusslos ist.

1. Über das Aufflammen von Schwefeldampf bei niedrigen Drucken.

Schwefel wird im Sauerstoffstrom bei normalem Sauerstoffdruck, beim Erhitzen bis auf $285^\circ C$ entzündet. RIDEAL und NORRISH¹⁾ haben die Reaktion zwischen Schwefel und Sauerstoff untersucht, bei Drucken zwischen 0,1 bis 1 Atm. Diese Reaktion verlangt eine Aktivierungswärme von 25750 cal und findet ausschliesslich auf der Schwefeloberfläche statt. Bei den Temperaturen die unterhalb $200^\circ C$ liegen, geht die Reaktion mit einer praktisch unmessbar kleinen Geschwindigkeit vor sich. Man findet aber bei TRAUTZ den Hinweis darauf, dass beim Einlassen von Sauerstoff in ein auf $100^\circ C$ erhitztes Gefäss mit Schwefel ein schwaches räumliches Aufleuchten bemerkt werden kann.

Wir haben die Reaktion der Verbrennung des Schwefeldampfes bei niedrigen Drucken in einem Apparate untersucht, der auf der Fig. 1 schematisch dargestellt worden ist.

Das Gefäss *E* ist mit einem Seitenbehälter für Schwefel versehen und in einem elektrischen Ofen eingeschlossen. Der Hahn *B* führt

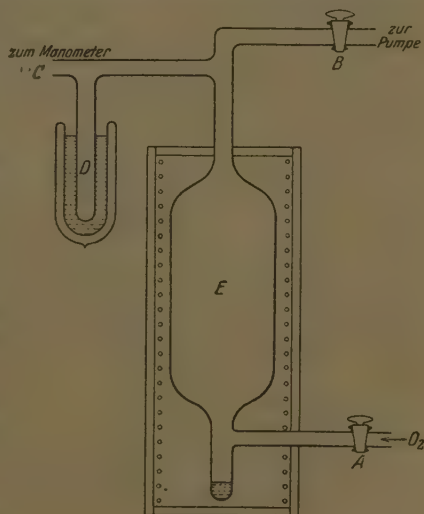


Fig. 1.

¹⁾ C. RIDEAL und NORRISH, J. Chem. Soc. London 123, 3202. 1923.

zu einem Aggregat von Diffusionsquecksilberpumpen, die den Apparat bis zu einem Druck 10^{-5} mm evakuieren.

Durch *C* sind dem ganzen System zwei Manometer zugeschaltet — ein nach McLEOD und ein mit Schwefelsäure gefülltes. Der Hahn *A* führt zu einem den Sauerstoff enthaltenden Ballon. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch gewonnen, an Platinelektroden aus angesäuertem Wasser. Er durchströmt auf seinem Wege zum Ballon ein erhitztes und mit Platinasbest gefülltes Rohr und weiter eine Falle mit flüssiger Luft. Das Seitengefäß *D* wird in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewargefäß eingetaucht und dient zur Kondensation der Reaktionsprodukte (SO_2 und SO_3). Am oberen und unteren Ende des Apparates sind Staniolstreifen angeklebt, durch die aus einem Induktorium eine elektrodenlose Entladung durch das Gefäß geschickt werden kann.

Beim Einlassen des Sauerstoffes in dem auf 80° bis 120° C erhitzten Apparat, haben wir gewöhnlich keine Spuren des Leuchtens bemerkt: auch durch die Beobachtung am Manometer konnte das Ausbleiben der Reaktion sichergestellt werden. Lässt man aber eine kurze Zeit (1 bis 2 Sekunden) die Entladung durchgehen, so tritt eine Entzündung des Schwefeldampfes ein. Bei Sauerstoffdrucken von 0,5 bis 20 mm Hg erfüllt das Leuchten das ganze Volumen, bei grösseren Drucken konzentriert es sich auf der Schwefeloberfläche. Nach dem Entzünden zeigen die Manometer ein allmähliches Herabsinken des Druckes, was mit der Bildung von SO_2 und SO_3 zusammenhängt. Die chemische Analyse der Reaktionsprodukte weist daraufhin, dass die Ausbeute von SO_3 die übliche Ausbeute stark übertrifft: in den vier ausgeführten Versuchen betrug sie etwa 20 bis 60% der Gesamtmenge des SO_3 und SO_2 .

Wir müssen noch betonen, dass die Entzündung manchmal ohne jegliche Entladung erhalten werden kann. Dazu war es nötig, in den Apparat viel Sauerstoff (einige Zentimeter Hg) einzulassen. Aber bei den gleichen Bedingungen tritt die Entzündung gar nicht immer auf; wir konnten bisher keinen Grund dieser Eigentümlichkeit feststellen.

Wir können nur behaupten, dass diese spontane Entzündung öfter dann auftritt, wenn Sauerstoff in ein Gefäß eingelassen wird, in dem schon vorher eine Verbrennung stattgefunden hat, auch wenn in der Zeit zwischen zwei Verbrennungsversuchen das Gefäß evakuiert wurde.

Sehr bemerkenswert ist noch eine Erscheinung, die wir als Induktionsperiode bezeichnen. Wenn die spontane Entzündung eintritt, so erscheint das Leuchten nicht momentan nach dem Sauerstoffeinlassen,

sondern nach einer Zeit, die zwischen einigen Sekunden und 1 Minute liegt. Das Leuchten erscheint zunächst im ganzen Raume und geht nachher auf die Schwefeloberfläche über.

Der Zusammenhang zwischen dem Phänomen der Induktion und der Notwendigkeit eines erhöhten ursprünglichen Sauerstoffdruckes für das Auftreten einer spontanen Entzündung, wurde theoretisch von einem von uns behandelt¹⁾.

Wir haben also die Existenz der folgenden Erscheinung festgestellt: Die Reaktion zwischen Schwefeldampf und Sauerstoff hängt unter gleichen Bedingungen davon ab, ob mittels der Entladung eine Anzahl aktiver Zentra geschaffen werden kann. Man könnte denken an eine Analogie mit solchen Erscheinungen wie die Verbrennung z. B. von Methan oder Benzin im Sauerstoff, wo das Entzünden auch durch ein Funken hervorgerufen wird; aber dort wird die Reaktion durch die starke Erhitzung verursacht, die dank der Entwicklung der Reaktionswärme entsteht. In unserem Falle geht die Reaktion ohne Erhitzung, was sich daraus ergibt, dass der Druck des verbrennenden Gemisches vom Sauerstoffdrucke vor dem Entzünden nicht merklich abweicht.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese aktive Zentren, ohne welche die Reaktion nicht gehen kann, nichts anderes als die Ozonmoleküle oder *O*-Atome sind. Dies scheint dadurch bestätigt zu sein, dass beim Einlassen von Sauerstoff der eine unbeträchtliche Menge von Ozon enthält, das Entzünden immer spontan, d. h. ohne Entladung eintritt. Ausserdem tritt die Entzündung nicht ein, wenn die Entladung durch das Gefäss hindurchgeht, welches nur Schwefeldampf enthält und wenn man den Sauerstoff gleich nach dem Aufhören der Entladung einlässt. Lässt man aber eine Menge von durch Entladung vorläufig bearbeiteten Sauerstoffes ein, so findet die Entzündung immer statt. Es ist interessant, dass sich das Leuchten immer entzündet, wenn man in das Gefäss Sauerstoff aus einem anderen Gefäss einlässt, in welchem die Reaktion vor sich geht. Diese Erscheinung wird immer beobachtet, sogar im Falle, wenn das Verbindungsrohr eine bedeutende Länge hat.

2. Über die Existenz von einem minimalen oder Restdruck des Sauerstoffs.

Auf Fig 2 sind zwei typische Kurven aufgetragen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit darstellen. Längs der Ordinatenachse sind die Ablesungen am Schwefelsäurenmanometer dargestellt, dessen

¹⁾ Z. Physik 48, 571. 1928.

Meniskus mittels eines Mikroskops beobachtet wurde, auf der Abszissenachse ist die Zeit in Minuten dargestellt. Ein Teilstrich der Ordinatenachse entspricht 0.012 mm Hg.

Der Vorgang verläuft folgendermassen: solange das Leuchten mit dem Induktorium noch nicht erregt ist, gibt es keine Reaktion. Nach einer momentanen Entladung fängt die Reaktion an, das Leuchten entzündet sich und brennt weiter. Die Helligkeit des Leuchtens und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt beim Sinken des Druckes ein wenig zu. Das geht bis zu einem Moment (mit dem Pfeil bezeichnet), an dem das Leuchten auslöscht und (obgleich im Gefäss noch eine

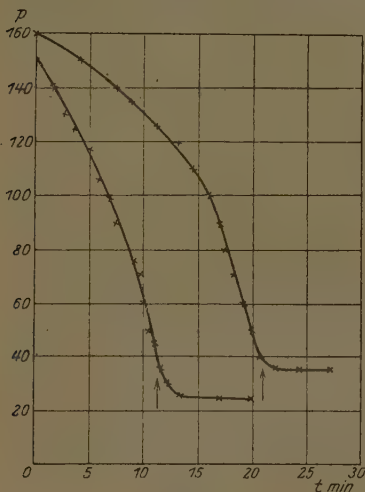


Fig. 2.

bedeutende Menge von Sauerstoff bleibt) auch die Reaktion beinahe momentan aufhört. Auf diese Weise haben wir nun im Falle der Schwefelverbrennung, ebenso wie im Falle der Phosphorverbrennung, die Erscheinung des Restdrucks.

Bei einem Druck $p > p_{\min}$ geht die Verbrennung schnell vor sich, bei $p < p_{\min}$ hört die Reaktion vollständig auf.

Die Geschwindigkeit der Reaktion bei den Drucken die den Restdruck übertreffen, ist beinahe unabhängig vom Druck.

Diese Geschwindigkeit variiert von einem Experiment zum anderen.

Dies alles lässt uns vermuten, dass die von uns gemessene Reaktionsgeschwindigkeit in Wirklichkeit durch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Schwefels bestimmt wird.

Wenn die Produkte der Reaktion nicht genügend schnell in der von flüssiger Luft gekühlten Falle kondensieren können (z. B. wenn das Verbindungsrohr zwischen dem Reaktionsgefäss und der Falle eng und lang ist), so nimmt die Geschwindigkeit mit der Zeit ab und die Kurven haben einen ganz anderen Verlauf. Das Leuchten ist sehr schwach und oft bleibt es sogar gänzlich aus.

Es sei aber bemerkt, dass diese statische Methode uns kaum die Grösse des Restdrucks genau zu berechnen erlaubt. Von einem Experi-

ment zum anderen ändert sich die Grösse des Restdruckes um 50 % und wir können nicht mit Sicherheit behaupten, dass das zurückbleibende Gas eben Sauerstoff und nicht irgendein anderes ihm beigemischtes Gas ist.

Aus diesen Gründen wurden die neuen Versuche im durchströmenden Sauerstoff ausgeführt, wobei man mittels der Hähne *A* und *B* im für die Reaktion bestimmten Gefässe einen willkürlichen Sauerstoffdruck aufrecht halten konnte. Bei der schrittweisen Verminderung des Druckes des durchströmenden Sauerstoffs wächst zunächst die Intensität des Leuchtens (wie oben erwähnt) an; später aber, wenn der Druck sich dem Restdruck nähert, wird das Leuchten allmählich geschwächt und löscht nicht plötzlich aus, wie in den früher beschriebenen Versuchen (Kurve 1 und 2).

Daraus folgt, dass jede subjektive Bestimmung des Druckes, bei dem das Leuchten verschwindet, grossen Bedenken unterworfen ist. Es bereitet aber keine Schwierigkeit eine objektive Methode zu finden. Man muss folgenderweise verfahren: wenn bei Anwesenheit eines schwachen Leuchtens der Hahn *B* geschlossen und der Sauerstoffdruck im Apparat allmählich erhöht wird, flammt das Leuchten auf; wenn aber der Druck des durchströmenden Gases unter dem Restdruck liegt, so ruft eine Druckerhöhung kein Leuchten hervor. Dieses Verfahren erlaubt die untere Druckgrenze objektiv zu finden. Durch die Anwendung der Durchstrommethode wurden ganz bestimmte eindeutige Werte für den Restdruck erhalten. In der folgenden Tabelle sind einige bei 80° C erhaltene Werte angegeben.

p_{\min} in mm Hg	Licht beim Einlassen von O_2
0.13	keins
0.23	Licht
0.16	keins
0.23	Licht
0.16	keins
$0.16 < p_{\min}$	< 0.23

Der Vergleich beider (der statischen und der dynamischen) Methoden zur Messung des minimalen Druckes, wurde in demselben Apparat ausgeführt, an dem sämtliche Werte mit der Methode des durchströmenden Gases gemessen wurden. Die mit diesem Apparat erhaltenen Resultate zeichneten sich durch eine grosse Reproduzier-

barkeit aus. Wir glauben, dass diese Eigentümlichkeit durch den Umstand erklärt werden könnte, dass bei der Methode des durchströmenden Gases die Produkte der Reaktion fortwährend entfernt werden. An Apparaten, mit denen wir sehr zahlreiche Experimente nach der statischen Methode ausführten, erhielten wir zuletzt ganz unbestimmte und sonderbare Resultate, die auf eine Nebenwirkung der Reaktionsprodukte zurückgeführt werden können.

Das Experiment wurde in folgender Weise ausgeführt: Zunächst ermittelte man den Wert des minimalen Druckes nach der Methode des durchströmenden Sauerstoffs. Dabei ergab sich p_{\min} als in den

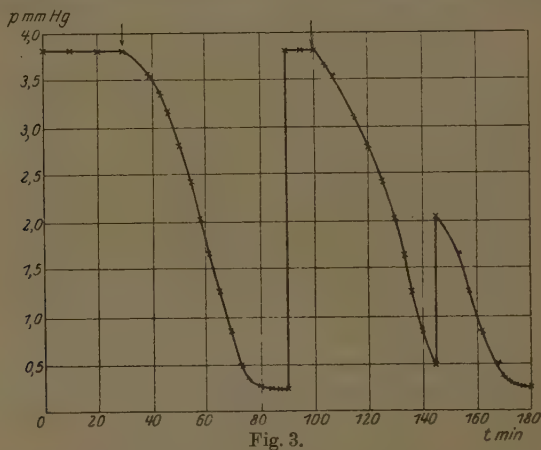


Fig. 3.

Grenzen zwischen $0.23 < p_{\min} < 0.30$ mm Hg gelegen. Darauf liess man Sauerstoff bei einem Druck von 3.7 mm Hg in den Apparat. Nun wurde der Hahn A geschlossen, das Probierglas in flüssige Luft gesteckt. Dabei beobachtete man am Schwefelsäuremanometer und am McLeod-Manometer das allmähliche Sinken des Druckes wegen der Verbrennung des Sauerstoffs, ganz in derselben Weise wie bei den hier am Anfang beschriebenen Versuchen. Auf der Fig. 3 sind die erhaltenen Resultate aufgezeichnet. Nachdem Sauerstoff eingelassen wurde, konnte während einer halben Stunde nicht die geringste Änderung des Druckes festgestellt werden. Darauf (nachdem eine halbe Stunde vergangen war) wurde eine Entladung durchgelassen, sofort flammte das Leuchten auf und die Reaktion begann. Nach 80 Minuten beim Sauerstoffdruck von 0.25 mm Hg hörte die Reaktion auf

und während 10 Minuten konnte man am McLeod-Manometer nicht die geringste Druckänderung bemerken (Restdruck). Darauf wurde Sauerstoff in den Apparat eingelassen, bis der Druck wieder 3·7 mm Hg betrug. Während 10 Minuten zeigte sich am Manometer gar keine Änderung des Druckes. Dann wurde wieder eine Entladung durchgelassen und wieder wurde sowohl das Leuchten als auch die Reaktion beobachtet. Als der Druck im Apparat bis 0·5 mm Hg gelangte, liess man eine neue Portion des Sauerstoffs bis zu einem Druck von 2 mm Hg. Jetzt flammte, wie zu erwarten war, das Leuchten wieder auf und zwar ohne jegliche Entladung und die Reaktion begann. Der Minimaldruck bei dem dieser Prozess wieder aufhörte, war praktisch derselbe und betrug 0·26 mm Hg. Diese Übereinstimmung der Resultate zeigt, dass der Restdruck de facto den Sauerstoffdruck darstellt und nicht den Druck der zum O_2 zugemischter fremder Gase. Dieser letzte Umstand wird besonders ausdrücklich dadurch bewiesen, dass die auf diesem Wege erhaltenen Restdruckwerte mit denen nach der dynamischen Methode erhaltenen übereinstimmen. Die Werte nämlich $p_{\min} = 0\cdot25$ bis $0\cdot26$ mm Hg genügen der Ungleichung $0\cdot23 < p_{\min} < 0\cdot3$. Wir sehen also, dass hier beide Methoden dieselben Werte liefern, wenn nur die Arbeit unter besonderen Vorsichtsmassnahmen ausgeführt wird.

Betrachten wir jetzt die Frage nach der Abhängigkeit des O_2 -Restdruckes von dem Schwefeldruck.

Diese Abhängigkeit ergibt sich als identisch mit der im Falle des Phosphors. Der Restdruck des O_2 wächst, wenn der Druck des Schwefeldampfes sich verringert. Der Druck des Schwefeldampfes wurde durch eine Erwärmung des Gefässes *E* mittels eines Ofens reguliert. Was aber den absoluten Wert des Druckes der Schwefeldämpfe anbetrifft, so stösst seine Bestimmung auf unüberwindliche Schwierigkeiten, weil der Restdruck im durchströmenden Sauerstoff gemessen wurde. (Nur die letztgenannte Methode erlaubte ganz stabile und reproduzierbare Zahlen zu erhalten.) In der nächstfolgenden Tabelle sind die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte des Restdruckes angeführt.

$t^{\circ}C$	p_{\min} in mm Hg
53	0·28
70	0·2
80	0·14
90	0·36?

Der Restdruck im Falle der Schwefelverbrennung (im Gegensatz zu dem Prozess der Phosphorverbrennung) ist augenscheinlich unabhängig von den Beimischungen inaktiver Gase und von dem Durchmesser des Gefässes. Wahrscheinlich hängt dieses Ergebnis mit dem Umstand zusammen, dass der Restdruck des Sauerstoffs im Falle der Schwefelverbrennung relativ gross ist (die Anzahl der Zusammenstösse der aktiven Zentren auf ihrem Wege bis zur Wand ist gross genug, damit sich die Reaktion sogar bei kleinen Gefässdimensionen vollziehen kann). Allerdings haben wir in dieser Richtung nur wenige Experimente durchgeführt in zylindrischen Gefässen von 1 cm und 5 cm Durchmesser, in reinem Sauerstoff und in Luft.

Ferner war es interessant festzustellen, in welchem Grade sich der Restdruck von dem kritischen Druck (bei welchem die Entzündung mittels der Entladung auftritt) unterscheidet.

Es zeigte sich, dass hier, wie im Falle des Phosphors, die beiden Werte sich nur wenig unterscheiden. Der kritische Druck wurde folgendermassen bestimmt: Im Apparat wurden verschiedene Sauerstoffdrucke hergestellt und dann die Entladung durchgelassen; wenn nun das Leuchten nicht beobachtet werden konnte, so wurde sein Vorhandensein durch eine Vergrösserung des Sauerstoffdruckes im Apparat geprüft. Wird nämlich der Sauerstoffdruck vergrössert, so leuchtet die früher unsichtbar gebliebene Verbrennung hell auf; hatte aber der Funken keine Entzündung hervorgerufen, so wird auch bei Vergrösserung des Druckes gar kein Leuchten beobachtet. Zu bemerken ist, dass wegen der endlichen Lebensdauer der aktiven Zentren, zwischen dem Durchlassen der Entladung und diesen Versuchen mit der Vergrösserung des Sauerstoffdruckes ein gewisser Zeitintervall (ungefähr 1 Minute) existieren muss. Wenn man nämlich den Sauerstoffdruck unmittelbar nach der Entladung anwachsen lässt, so kann die Entzündung auch bei den Drucken eintreten, die weit unterhalb des kritischen Druckes liegen.

3. Maximaler Druck.

Es gibt ja ausser dem minimalen (Restdruck) auch einen maximalen Sauerstoffdruck, d. h. einen Druck, bei dessen Überschreiten weder die Entzündung noch die Verbrennung hervorgerufen werden kann. Aus dem Vorhandensein dieser oberen Druckgrenze ist wahrscheinlich der Umstand zu erklären, dass die Verbrennung des Schwefels bei niedrigen Temperaturen bisher noch nicht beobachtet worden ist. Diese obere

Druckgrenze beträgt bei 53°C nur 10 mm *Hg*, bei 80°C beträgt sie 20 bis 30 mm *Hg*, bei 100°C schon 60 bis 90 mm *Hg*; es kann behauptet werden, dass sie bei 285°C den Atmosphärendruck erreicht.

Durch die Beimischung eines neutralen Gases wird nun die obere Grenze des partialen Sauerstoffdruckes stark verringert. So beträgt z. B. der maximale Druck für Luft 60 mm (Partialdruck des O_2 12 mm), anstatt 30 mm für den reinen Sauerstoff ($t = 80^{\circ}\text{C}$).

Die Versuche zur Bestimmung des Maximaldruckes wurden folgenderweise ausgeführt: In den Apparat wurde Sauerstoff eingelassen, bis ein gewisser Druck sich einstellte. Schickte man dann eine Entladung hindurch, so wurde ein Leuchten beobachtet (bei diesen Drucken tritt das Leuchten zuerst im ganzen Raume auf, darauf geht es auf die Schwefeloberfläche über). Wenn das Leuchten nicht wahrzunehmen ist, so wird durch das Evakuieren des Gefässes sein Vorhandensein geprüft. Wenn es vorhanden ist, so wird beim Evakuieren das Leuchten hell aufleuchten. Wegen der endlichen Lebensdauer der aktiven Zentren muss man eine Zeit lang zwischen dem Durchgang der Entladung und dem Evakuieren abwarten.

Dergleiche Experimente können auch auf eine andere Weise ausgeführt werden. Wenn man den Schwefeldampf bei einem Druck anzündet, der niedriger als der Maximaldruck ist und darauf den Sauerstoffdruck allmählich vergrössert, so wird das Leuchten mehr und mehr an die Schwefeloberfläche angedrückt und wird schwächer. Bei einem bestimmten Druck löscht es vollständig aus und leuchtet dann auch nicht mehr auf, während das Gefäss ausgepumpt wird.

4. Schlussfolgerungen.

1. Schwefeldampf (wie auch Phosphordampf) vermögen nur in einem ganz bestimmten Intervall des Druckes von Sauerstoff zu verbrennen. Dieses Intervall wechselt bei Steigerung der Temperatur, die ihrerseits den Druck des Schwefeldampfes bestimmt. Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist vom Sauerstoffdruck unabhängig, scheint vielmehr von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Schwefels bestimmt zu sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst ist wahrscheinlich sehr gross. Bei Drucken die kleiner als der „Restdruck“, oder grösser als die obere Grenze des Druckintervalls sind, findet die Reaktion praktisch überhaupt nicht statt.

Die Anwesenheit der beiden Initialdrucke kann dadurch erklärt werden, dass die Grösse α [die mittlere Anzahl der neuen Zentra

(der aktivierten Moleküle) die infolge einer Elementarreaktion gebildet werden] eine derartige Funktion vom Drucke darstellt, dass $\alpha < 1$ wird bei $p > p_{\max}$ und $p < p_{\min}$.

2. Als aktive Zentren bei der Reaktion der Schwefeloxydation müssen entweder Ozonmoleküle oder wahrscheinlich Sauerstoffatom angesehen werden. Die Anzahl solcher sich spontan (durch die Wärmebewegung) bildender Zentra ist bei niedrigen Drucken und Temperaturen winzig klein. Sie reicht nicht aus zur Ausbildung des Verbrennungsprozesses. Deshalb wird auch überhaupt keine spontane Entzündung und keine dunkle Reaktion der Schwefeldämpfe bei niedrigen Sauerstoffdrucken beobachtet, obgleich $p < p_{\max}$ und $p > p_{\min}$ ist. Es genügt aber dem Sauerstoff eine sehr kleine Ozonmenge beizumischen und die Entzündung bricht aus. Diese Tatsache spricht noch deutlicher, als die Tatsache der Existenz des Restdruckes dafür, dass es wirklich notwendig ist in die chemische Kinetik die Vorstellung von Reaktionsketten einzuführen. Zugleich gibt diese Erscheinung die Anhaltspunkte zur theoretischen Behandlung einiger Erscheinungen der homogenen Katalyse (der Rolle von Feuchtigkeitsspuren).

Zusammenfassung.

Wie bei der Oxydation des Phosphordampfes gibt es auch bei der Oxydation des Schwefels eine untere (und eine obere) Druckgrenze, innerhalb deren ausschliesslich die Reaktion statthat. Die Erscheinung wird nach verschiedenen Richtungen verfolgt und im Sinne der Theorie der Reaktionsketten gedeutet.

Leningrad, Physikalisch-technisches Laboratorium. Physikal.-chem. Abt.
Mai 1928.

Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäuredimethylester.

Von

Richard Schmidt.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 8. 28.)

Inhaltsangabe.

I. Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel S. 207 bis 235. Experimenteller Teil S. 207 bis 211. Versuchsergebnisse S. 211 bis 222. Theoretischer Teil S. 222 bis 235. — II. Wasser als Lösungsmittel S. 235 bis 237. — Zusammenfassung S. 237.

Vorwort.

Die Umwandlung der Maleinsäure und ihrer Ester in die stereoisomeren Fumarformen bei Belichtung in Gegenwart von Brom verläuft mit einer Quantenausbeute von der Grössenordnung 100. Die zur Erklärung dieser hohen Quantenausbeute aufgestellten Theorien konnten sich bis jetzt auf kein bündiges Beweismaterial stützen. Die hier vorliegende Untersuchung des Maleinsäuredimethylesters erbringt durch die Feststellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität und der Esterkonzentration den Beweis für den Verlauf der Reaktion über Bromatome.

Einleitung.

Bisherige Versuche und Ergebnisse.

In den Jahren 1922 bis 1925 untersuchte WACHHOLTZ die von WISLICENUS 1895 entdeckte Umlagerungsreaktion von Maleinsäure in Fumarsäure im Licht bei Gegenwart von Brom, nachdem bereits BORINSKI in den Jahren 1921 bis 1923 über den gleichen Gegenstand gearbeitet hatte. WACHHOLTZ und BORINSKI benutzten nicht die freien Säuren, sondern arbeiteten mit den Diäthylestern der Malein- und Fumarsäure; als Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff. Die freien Säuren wurden nicht verwendet, da sie in CCl_4 unlöslich sind und wässrige Lösungen vermieden wurden wegen möglicher Nebenreaktion des Broms mit dem Wasser. WACHHOLTZ, der im wesentlichen die experimentellen Ergebnisse BORINSKIS bestätigen konnte, zeigte insbesondere den möglichen Reaktionsmechanismus zwischen

Brom und Maleinester auf. Es seien hier die wichtigsten experimentellen und theoretischen Ergebnisse aus der Arbeit von WACHHOLTZ¹⁾ kurz referiert.

1. Das EINSTEINSche Postulat ist für die Umlagerung nicht erfüllt (φ für $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ und $21^\circ \text{ C} = 295$). Die Quantenausbeute φ^2) ist unabhängig in weiten Grenzen von der Bromkonzentration, von der Maleinesterkonzentration und in kleinen Grenzen vom Mischungsverhältnis Maleinester—Fumarester. φ ist abhängig von der Temperatur und der Quantgrösse $\left(\frac{\varphi_{436}}{\varphi_{557}} = 1.9\right)$.

Die neben der Umlagerung einhergehende Anlagerungsreaktion Maleinsäure diäthylester + Brom + Licht \rightarrow Dibrombernsteinsäureester, erfüllt ebenfalls nicht das EINSTEINSche Postulat ($\alpha_{0.1 \text{ norm. bei } 21^\circ} = 8$)³⁾.

α ist unabhängig von der Esterkonzentration und vom Mischungsverhältnis Maleinester—Fumarester. α ist abhängig von der Bromkonzentration, der es direkt proportional ist, von der Temperatur und von der Quantgrösse $\left(\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{557}} = 2\right)$.

2. Nach Diskussion der früheren Erklärungsversuche des Reaktionsmechanismus durch angeregte Brommoleküle gibt WACHHOLTZ eine ausführliche Darstellung, wie sich die Reaktion erklären lässt unter Annahme gewöhnlicher Bromatome. Die Rechnung zeigt, dass die beim Reaktionsverlauf über Bromatome zu verlangende Abhängigkeit der Quantenausbeute von \sqrt{I} nicht eintritt, sofern die Bromatomvernichtung nicht durch Rekombination der Bromatome, sondern durch eine rasche verlaufende Festsetzung des Bromatoms am Ester erfolgt. Der Reaktionsmechanismus spielt sich nach WACHHOLTZ folgendermassen ab:

Ein Quant schafft zwei Bromatome. Jedes dieser Bromatome stösst auf eine gewisse Anzahl Estermoleküle, mit denen es eine äusserst labile Zwischenverbindung von kurzer Lebensdauer eingeht; wird in diesem Stadium die Zwischenverbindung von Br_2 getroffen, so entsteht Dibrombernsteinsäureester, andernfalls wird das Bromatom aus der Zwischenverbindung entlassen, aus dem Maleinester ist aber Fumarester entstanden. Nach etwa 150 die Umlagerung des Maleinesters herbeiführenden Stössen wird das Bromatom am Ester festgesetzt zum Radikal, wodurch das Bromatom für weitere Reaktionen ausser Kurs gesetzt wird. Die Lebensdauer des Radikals ist so gross (höchstens 10^{-1} bis 10^{-2} Sekunden), dass es sich während derselben mit einem anderen Radikal oder einem Bromatom zu einer gesättigten Verbindung umsetzen kann.

Es erschien uns nicht unmöglich, dass ein anderer Ester der Maleinsäure als der Äthylester die theoretisch zu fordernden Abhängigkeiten der Quantenausbeute von der Esterkonzentration und der Lichtintensität

¹⁾ WACHHOLTZ, Diss. Berlin 1926.

²⁾ φ , d. i. $\frac{\text{Anzahl gebildeter Fumarestermoleküle}}{\text{Anzahl absorbierter Lichtquanten}}$.

³⁾ α , d. i. die Quantenausbeute $\frac{\text{Anz. addierter } \text{Br}_2\text{-Moleküle}}{\text{Anz. absorbierter Lichtquanten}} \cdot 0.1 \text{ norm. be-}$
zeichnet die Normalität der Br_2 -Lösung.

sität erkennen lassen könnte, da sich hierzu nur das Verhältnis der Anzahl der unwirksamen Stösse zwischen Ester und Bromatom zur Anzahl der wirksamen Stösse zu ändern brauchte. Dass sich mit Änderung der Alkylgruppe die Stosswirksamkeit ändern würde, war nicht unwahrscheinlich. Da bei der von BRUNER und KROLLIKOWSKI¹⁾ untersuchten freien Säure die Grösse der Umlagerung von der Maleinsäurekonzentration abhängig ist, während sie beim Äthylester davon unabhängig ist, wählten wir den Methylester, der in einigen seiner physikalischen Eigenschaften (z. B. Wasserlöslichkeit) zwischen der Säure und dem Äthylester steht. Es stellte sich heraus, dass der Dimethylester tatsächlich die beim Diäthylester verdeckten Abhängigkeiten erkennen lässt. In der vorliegenden Arbeit sind in erster Linie die Versuche und Ergebnisse, die sich auf das Arbeiten mit Maleinsäuredimethylester in Tetrachlorkohlenstofflösung (im direkten Anschluss an die Dissertation von WACHHOLTZ) beziehen, niedergelegt, die Untersuchung des wässrig gelösten Maleinsäuredimethylesters ist hingegen — wegen der besonderen Komplikationen, die sie bietet und der wenig bündigen Resultate — nur kurz referiert.

I. Versuche mit CCl_4 als Lösungsmittel.

A. Allgemeiner experimenteller Teil.

1. Darstellung der Versuchsmaterialien.

a) Maleinsäuredimethylester. Als Ausgangssubstanz wurde Maleinsäureanhydrid der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen benutzt, das für Ester I aus Chloroform umkristallisiert, für Ester II bis IV durch Sublimation gereinigt und für Ester VI bis VIII aus CCl_4 umkristallisiert war. Das Anhydrid wurde in der 15fachen theoretischen Menge Methylalkohol gelöst, mit 5 % konz. Schwefelsäure versetzt und 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde abgekühlt, mit Wasser verdünnt und wiederholt mit CCl_4 ausgeschüttelt. Nach Neutralisation dieser CCl_4 -Lösung mit Pottasche und Trocknung mit CaCl_2 wurde die Hauptmenge CCl_4 unter normalem Druck abgedampft, darauf der Maleinester unter 15 mm Druck bei 90° fraktioniert. Dieser Ester hatte einen Schmelzpunkt von -17.5°C . Verunreinigungen, die z. B. bei Ester II und III die Quantenausbeute η stark herabdrückten, konnten ihrer Menge nach durch Schmelz- oder Siedepunktsdepression gegenüber dem guten Ester (I, VIII) nicht nachgewiesen werden.

b) Fumarsäuredimethylester. Dieser wurde aus Maleinsäuredimethylester durch Kochen mit Jod und Umkristallisieren aus H_2O erhalten.

c) Tetrachlorkohlenstoff. Der zum Verdünnen des Esters benutzte CCl_4 wurde aus CCl_4 reinst von Kahlbaum nach den Angaben von Grüss²⁾ hergestellt.

d) Brom. Für die Versuche wurde Brom Kahlbaum reinst benutzt.

¹⁾ BRUNER und KROLLIKOWSKI, Arch. Akad. Wiss. Krakau 1910, A, S. 192.

²⁾ Grüss, Z. Elektrochem. 29, 144. 1923.

2. Lichtquelle und -filter, Energiemessung.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberbogenlampe der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft. Das Licht der Lampe wurde durch einen dreilinsigen Ignalglaskondensor von Goerz parallel gemacht, so dass eine Fläche von 7 · 15 cm homogen ausgeleuchtet werden konnte. Bei den Blau- und Grünversuchen wurde das Licht durch eine 5 cm dicke Schicht kalt gesättigter Ferrosulfatlösung geschickt, um die Wärmestrahlen wegzunehmen (die Ferrosulfatlösung war mit H_2SO_4 und Hydrazinsulfat versetzt und durch Paraffinöl gegen die Wirkung der Luft geschützt). Für die Versuche im blauen Licht wurde die Wellenlänge $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ mittels einer 5 cm dicken Schicht von Kupferammonsulfatlösung (0.03 mol.) ohne überschüssiges NH_3 herausfiltriert. Für die Grünversuche verwendeten wir ein Agfa-Grünfilter, das ausser Licht von $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ auch etwas $\lambda = 579 \text{ m}\mu$ hindurchliess. Als Schwerpunkt beider Linien wurde nach dem Vorgang von WACHHOLTZ $\lambda = 557 \text{ m}\mu$ angenommen. Für die Versuche im ultravioletten Licht benutzten wir ein Goerzfilter, das die Linie $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ hindurchliess.

Die Lichtmessung erfolgte mittels einer RUBENSschen Thermosäule, die auf ein Dieselhorst-Spiegelgalvanometer wirkte. Die Eichung wurde nach der Vorschrift von GERLACH ausgeführt.

3. Versuchsanordnung, Versuchsverlauf.

Nachdem mit der Thermosäule die Lichtintensität gemessen war, wurde genau an die Stelle, an der sich die Lötstellen der Thermosäule befunden hatten, der Reaktionstrog mit seiner vorderen Wand gebracht. Als Trog wurde eine planparallele Küvette von 1 cm Tiefe benutzt. Nach der bei stark gedämpfter Raumbeleuchtung erfolgten Zusammenmischung des Esters, des CCl_4 und der CCl_4 — Br_2 -Lösung (die wegen des genaueren Arbeitens statt reinen Broms verwendet wurde), wurde ein mechanisches Rührwerk angestellt, das für Durchmischung und Temperatenausgleich sorgte. Der Rührer — ein Glasstäbchen — wurde dabei in wagerechter Lage senkrecht auf und ab bewegt. Wegen der ungestörten Oberfläche des Reaktionsgemischs war durch diese Art des Rührens trotz intensiver Durchmischung der Flüssigkeit der Bromverlust an die Luft kleiner als beim Rühren mit senkrechtem Stab in wagerechter Richtung. Nach erfolgter Belichtung wurde die erforderliche Menge Reaktionsgemisch aus dem Trog pipettiert, die dann nach den unter 4. enthaltenen Angaben weiter verarbeitet wurden; gleichzeitig wurde eine weitere Probe des Reaktionsgemischs (2 cm³) mit KJ versetzt zur Bestimmung der Bromtiterabnahme (Titration mit 0.01 norm. Thiosulfat). Von den meisten Versuchen wurden zwei, selten drei Proben zu verschiedenen Zeiten entnommen. Die Übereinstimmung der φ -Werte innerhalb einer solchen Versuchsreihe war ausgezeichnet. In Tabelle 1 und 2 sind die Versuchsunterteilungen nicht angegeben; in Spalte 9 ist als Fumarestergehalt der grösste erreichte Fumarestergehalt aufgeführt; das in der Tabelle aufgeführte φ ist aus den φ -Werten der Versuchsunterteilungen gemittelt; das Mittel weicht durchschnittlich um 2 % von den experimentell erhaltenen Werten ab. (Die grossen Schwankungen der φ -Werte innerhalb eines Versuchs bei WACHHOLTZ rührten von der beim Äthylester unsicheren Analysenmethode her.)

4. Analysenmethode.

Das belichtete Reaktionsgemisch wurde durch Ausschütteln mit Hg von Brom befreit, darauf filtriert und aus dem Filtrat der Tetrachlorkohlenstoff durch Abdampfen entfernt. Der zurückbleibende Ester enthielt durchschnittlich 2 bis 15 %

Fumarester und war in Eiswasser leicht fest zu erhalten. Durch Ermitteln des genauen Schmelzpunktes wurde der Fumarestergehalt auf Grund des empirisch gewonnenen Schmelzpunktdiagrammes (siehe 9.) ermittelt. Der Schmelzpunkt wurde festgestellt durch Eintauchen des gefrorenen Estergemisches in ein Wasserbad, dessen Temperatur so lange in kleinen Intervallen erhöht wurde, bis innerhalb einiger Minuten die letzten Kristalle verschwanden; diese Temperatur wurde mittels eines in $1/10^\circ$ geteilten Thermometers abgelesen. Da der Schmelzpunkt auf $1/4^\circ$ genau bestimmt werden konnte, ist die Genauigkeit der Analysenmethode rund 0.1 %.

5. Schmelzpunktsdiagramm.

Fig. 1 stellt die empirisch gewonnene Schmelzpunktskurve dar. Die Abszisse enthält F.-Ester (in dieser Weise werde Fumarsäuredimethylester abgekürzt bezeichnet) in Prozenten des Gesamtgemisches, die Ordinate die Temperatur, bei der bei der zugehörigen F.-Esterkonzentration das Gemisch eben schmilzt. Das Eutektikum liegt offenbar ganz extrem nach der Seite kleiner Fumaresterkonzentrationen; seine Feststellung erfordert jedenfalls eine wesentlich empfindlichere Analysenmethode. Es zeigte sich, dass die verschiedenen, in ihrer Quantenausbeute φ voneinander abweichenden M.-Ester (Maleinsäuredimethylester) dennoch ein und dieselbe Schmelzpunktskurve liefern, dass also die Verschiedenheit der Quantenausbeute bedingende Verunreinigung auf keinen Fall mehr als 0.1 Molproz. des Gemisches ausmacht.

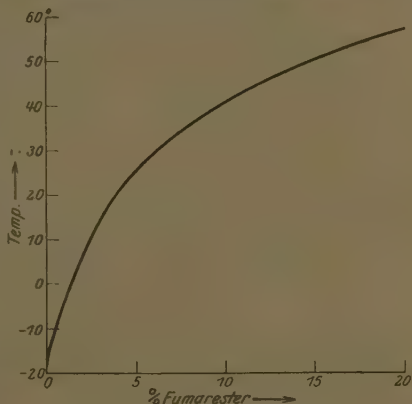


Fig. 1. Schmelzpunktsdiagramm.

Bei den Analysen der beliebigen Reaktionsgemische entsteht dadurch ein Fehler, dass als weitere zur Schmelzpunktsdepression beitragende Komponente der unter der Lichtwirkung aus M.-Ester und Brom entstandene Dibrombernsteinsäureester vorhanden ist. Es lässt sich aber aus der Bromabnahme während der Versuchsdauer (unter Einrechnung des Verlustes von Brom an die Luft) zeigen, dass die Dibrombernsteinsäureestermenge im ungünstigsten Fall (sehr hohe Bromkonzentration, niedere Esterkonzentration) höchstens 5 Molproz., in durchschnittlichen Fällen nur 1 bis 2 Molproz. der entstandenen F.-Estermenge wird. Die Schmelzpunktsbestimmung ist also mit rund 1.5 % Fehler behaftet.

6. Versuchsberechnung.

a) Berechnung der Umlagerung.

φ = das Verhältnis $\frac{\text{Moleküle F.-Ester}}{\text{eingestrahle Quanten}}$. Die Anzahl der Moleküle F.-Ester = Z_1 errechnet sich folgendermassen:
 g = Anzahl Gramm M.-Ester,
 q = Anzahl Kubikzentimeter M.-Ester,

D = spez. Gewicht von M.-Ester = 1.151,

M = Molekulargewicht M.- und F.-Ester = 144,

N = LOSCHMIDTSche Zahl = $6.06 \cdot 10^{23}$,

p = Prozent F.-Ester bezogen auf die Gesamtmenge Ester,

$$Z_1 = \frac{q \cdot N \cdot p}{M \cdot 100} = \frac{q \cdot D \cdot N \cdot p}{M \cdot 100} = 4.84 \cdot 10^{19} \cdot p \cdot q.$$

Die Anzahl der eingestrahnten Quanten = Z_2 errechnet sich folgendermassen¹⁾:

a = Energie einer HK pro Quadratcentimeter und Sekunde in 1 m Entfernung = $2.253 \cdot 10^{-5} \text{ cal cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$,

b = Wärmeäquivalent = $4.184 \cdot 10^7$,

c = Lichtgeschwindigkeit $3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$,

d = Galvanometerausschlag, der a entspricht = 6.4 cm,

e = der beim Versuch beobachtete Galvanometerausschlag in Zentimetern,

f = lichtabsorbierende Fläche des Reaktionstrogos in Quadratcentimetern,

t = Belichtungsdauer in Sekunden,

h = PLANCKSches Wirkungsquantum = $6.55 \cdot 10^{-27} \text{ Erg} \cdot \text{sec}$,

λ = Wellenlänge des angewendeten Lichtes,

$$Z_2 = \frac{a \cdot b \cdot e \cdot f \cdot t \cdot \lambda}{d \cdot c \cdot h} = 7.48 \cdot 10^{17} \cdot e \cdot f \cdot t \cdot \lambda$$

$$\varphi = \frac{Z_1}{Z_2} = \frac{p \cdot q}{e \cdot f \cdot t \cdot \lambda} \cdot 68.8.$$

Wird t in Minuten statt Sekunden gerechnet, so ist unter Einrechnung einer Reflexion des sichtbaren Lichtes an der Glaswand von 3 % für

$$\lambda = 436 \text{ m}\mu \quad \varphi = \frac{p \cdot q}{e \cdot f \cdot t} \cdot 2.56 \cdot 10^4$$

$$\lambda = 557 \text{ m}\mu \quad \varphi = \frac{p \cdot q}{e \cdot f \cdot t} \cdot 1.98 \cdot 10^4.$$

Bei ultravioletttem Licht beträgt die Absorption und Reflexion an der Trogwand 6 %, so dass für

$$\lambda = 365 \text{ m}\mu \quad \varphi = \frac{p \cdot q}{e \cdot f \cdot t} \cdot 3.25 \cdot 10^4 \text{ ist.}$$

b) Berechnung der Addition.

Für die Bestimmung der Addition wurden in allen Fällen 2 cm³ des Reaktionsgemisches mit 0.01 norm. Thiosulfat titriert.

Die Anzahl verschwundener Br₂-Moleküle ergibt sich aus:

Δn = Unterschied im Titer zwischen zwei Titrationen,

n = Anzahl Brommoleküle, die 1 cm³ 0.01 norm. Thiosulfat entsprechen

$$= \frac{6.06 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 100 \cdot 1000} = 3.03 \cdot 10^{18}.$$

$\Delta n \cdot n$ = Anzahl der pro 2 cm³ Reaktionsgemisch angelagerten Brommoleküle.

Die Anzahl eingestrahelter Quanten wird wie bei der Umlagerung errechnet (t in Minuten, $f = 2 \text{ cm}^2$).

$$\alpha = \frac{n \cdot \Delta n}{7.48 \cdot 10^{17} \cdot 60 \cdot 2 \cdot t \cdot e \cdot \lambda} = 0.0337 \cdot \frac{\Delta n}{t \cdot e \cdot \lambda}.$$

¹⁾ Bei allen Versuchen war die Lichtabsorption quantitativ.

Für blaues Licht $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ ist also $\alpha = 772 \cdot \frac{\Delta n}{e \cdot t}$.

Für grünes Licht $\lambda = 557 \text{ m}\mu$ $\alpha = 605 \cdot \frac{\Delta n}{e \cdot t}$.

Für ultraviolette Licht $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ $\alpha = 925 \cdot \frac{\Delta n}{e \cdot t}$.

7. Fehlerberechnung.

Die unter 6. angeführten Messungen sind mit folgenden mittleren Fehlern behaftet:

$$\begin{array}{ccc} g \pm 1\% & p \pm 1.5\% & \\ \frac{1}{e} \pm 3\% \left\{ \begin{array}{l} \text{(Lampenschwankungen} \\ \text{+ Ablesegenauigkeit)} \end{array} \right. & \frac{1}{f} \pm 2\%. & \end{array}$$

Die Summe der Fehler zum Quadrat ist $16.5 \cdot 10^{-4}$. Der mittlere Fehler E , mit dem die Quantenausbeute behaftet ist, beträgt dann $10^{-2} \cdot \sqrt{16.5} = 4\%$.

B. Versuchsergebnisse.

1. Tabellarische Darstellung der Versuche.

Tabelle 1 und 2 enthält die Zusammenstellung der Bedingungen (Spalte 1 bis 9) und Ergebnisse (Spalte 10 bis 14) sämtlicher in CCl_4 -Lösung angestellter Versuche.

Zu Spalte 1. Obwohl der Methylester nach der einmal ausgearbeiteten Methode in immer der gleichen Weise hergestellt wurde, erwiesen sich die einzelnen Produkte untereinander als nicht gleichartig, was die Umlagerung anlangt, obwohl Siedepunkt unter vermindertem Druck und Schmelzpunkt in allen Fällen die gleichen waren. Die Ester sind daher mit römischen Ziffern bezeichnet und es ist im allgemeinen nicht angängig, ausser zwischen Ester VI und VIII, die Zahlenergebnisse verschiedener Ester miteinander zu vergleichen. Durch diese Verschiedenheit werden aber nur die absoluten Zahlenwerte der Quantenausbeute φ betroffen, während wohlgemerkt der massgebende Habitus der Abhängigkeiten der verschiedenen Esterpräparate derselbe bleibt.

Zu Spalte 4. Diese Rubrik lässt erschen, wie viel Moleküle CCl_4 auf ein Molekül M.-Ester bei den verschiedenen Versuchen treffen.

Zu Spalte 8. Die Angabe über die Lichtintensität stellt das Mittel aus der Lichtmessung vor dem Versuch und der nach dem Versuch dar. Der Unterschied zwischen beiden Messungen beträgt durchschnittlich 6%.

Zu Spalte 11. Die Quantenausbeute φ kann innerhalb eines engen Bereichs als lineare Funktion der Br_2 -Konzentration betrachtet werden. Da die Br_2 -Konzentration von einem zum anderen Versuch zu oft

Tabelle 1. Versuchsergebnisse mit Maleinsäuredimethylester
in CCl_4 -Lösung. Blaues Licht $\lambda = 436 m\mu$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ester Nr.	Ver- suchs- Nr.	Mol- proz. Ester	CCl_4 Ester	Mol Ester pro Liter	Temp. ° C	$[Br_2]$ 0.01 n	Licht- int. HK	% Fu- mar- ester	φ	φ_0	α	α 0.1 n	$I^{1/2}$ M
I	80	9.3	9.7	0.94	20.3	4.2	1.05	6.4	309	305	4.2	10	—
	81	5.8	16.2	0.59	20.2	4.5	1.15	5.4	265	261	1.6	3.6	—
	82	13.3	6.5	1.33	20.5	4.0	0.91	9.8	355	350	2.8	7.0	—
	83	3.0	32.4	0.31	20.0	4.7	1.10	10.6	255	240	3.5	7.4	—
	84	23.6	3.24	2.28	20.3	3.6	1.23	3.0	361	356	2.3	6.4	—
	85	38.4	1.62	3.56	20.2	6.9	1.20	8.1	550	515	4.2	6.1	—
	86	100	0	8.0	20.3	11.7	1.10	5.5	580	530	6.9	5.9	—
	87	13.3	6.5	1.33	20.3	9.0	1.05	12.8	408	394	6.9	7.7	—
	88	13.3	6.5	1.33	20.1	15.4	1.10	7.8	450	428	9.5	6.2	—
	89	1.52	64.9	0.16	20.0	4.75	0.93	13.2	260	254	3.3	6.9	—
II	90	9.3	9.72	0.94	20.3	4.3	1.44	9.7	282	278	2.4	5.6	—
	91	9.3	9.72	0.94	20.2	4.3	0.18	9.0	411	407	5.8	13.5	—
	99	3.71	26.0	—	20.0	3.2	1.64	13.3	258	254	2.0	6.2	—
	100	3.71	26.0	—	20.0	3.0	0.44	2.2	297	294	17.3	57	—
III	101	43.6	1.3	—	20.0	3.2	1.59	3.7	259	256	1.9	5.9	—
	102	43.6	1.3	—	20.0	3.2	0.17	1.5	294	291	—	—	—
	103	13.3	6.5	—	20.0	8.9	1.44	5.0	257	251	—	—	—
	106	9.3	9.7	0.94	20.6	3.1	1.38	5.7	277	274	1.6	5.2	—
IV	107	43.6	1.3	4.0	20.5	4.5	1.20	8.6	339	333	3.2	7.0	—
	108	13.3	6.5	1.33	20.1	3.5	1.74	5.5	304	300	—	—	—
	110	43.6	1.3	4.0	20.5	4.65	1.36	12.5	328	324	—	—	—
	113	33.9	1.95	—	20.2	5.55	1.45	11.2	405	400	—	—	—
V	114	33.9	1.95	—	20.2	5.55	0.30	4.7	405	400	6.1	11.0	—
	115	4.9	19.5	—	20.2	4.0	1.51	9.5	270	266	2.4	5.9	—
	116	4.9	19.5	—	20.2	0.30	0.30	9.5	306	302	8.4	20.8	—
	117	2.5	39.0	—	20.0	4.2	1.38	8.8	267	264	—	—	—
	119	4.9	19.5	—	20.0	35.7	1.35	12.5	283	253	49	13.7	—
	120	4.9	19.5	—	20.0	0.3	1.47	9.1	262	260	—	—	—
	124	100	0	—	20.0	10	1.44	5.2	410	388	—	—	—
	125	0.92	108	—	19.8	4.3	1.86	12.0	148	146	—	—	—
	126	0.38	260	—	19.7	4.3	1.74	9.0	100	99	—	—	—
	127	0.92	108	—	20.0	4.5	0.39	12.5	176	174	—	—	—
VI	128	0.38	260	—	20.0	4.5	0.36	12.8	139	137	—	—	—
	142	79.5	0.26	6.85	20.0	8.1	3.96	5.2	428	417	4.3	5.3	0.53
	143	79.5	0.26	6.85	20.0	69.0	3.70	5.6	495	400	60	8.7	0.53
	144	79.5	0.26	6.85	20.0	8.1	0.36	3.5	471	460	11	13.6	0.30
	145	79.5	0.26	6.85	20.0	69.0	0.40	3.8	548	435	108	15.7	0.30
	146	79.5	0.26	6.85	20.0	4.1	3.40	6.6	425	420	2.2	5.4	0.53
	147	79.5	0.26	6.85	20.0	4.1	0.64	4.6	447	442	6.6	16.3	0.30
	150	79.5	0.26	6.85	20.0	4.1	5.0	6.7	430	425	4.1	10.1	0.57
	151	79.5	0.26	6.85	20.0	4.1	0.46	5.0	471	466	9.1	22.4	0.31
	154	7.16	15.6	0.67	20.0	4.11	3.9	13.2	360	355	4.3	10.5	1.71
VII	155	7.16	15.6	0.67	20.0	4.11	0.78	14.0	412	406	6.9	16.8	1.15
	156	4.6	22.0	0.45	20.0	4.7	3.90	10.6	334	330	8.2	17.5	2.10
	157	4.6	22.0	0.45	20.0	4.6	0.48	11.0	369	365	9.0	19.5	1.24
	158	4.6	22.0	0.45	20.0	36.4	0.45	11.6	420	376	48.0	13.2	1.22
	159	4.6	22.0	0.45	20.0	36.4	3.80	11.2	340	300	48.0	13.2	2.08
	160	1.7	51.9	0.19	20.0	3.7	4.30	9.7	251	248	7.8	21.0	3.32
	161	1.7	51.9	0.19	20.0	3.7	0.47	10.1	287	284	11.2	29.9	1.90
	162	1.7	51.9	0.19	20.0	29.5	0.45	10.0	333	305	48	16.3	1.90
	163	1.7	51.9	0.19	20.0	29.5	3.96	9.7	249	227	43	14.6	3.20

Tabelle 2. Versuchsergebnisse bei blauem, grünem und ultraviolettem Licht.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ester Nr.	Ver- suchs- Nr.	Mol- proz. Ester	CCl_4 Ester	Mol Ester pro Liter	Temp. ° C	Br_2 0.01 n	Licht- int. HK	%Fu- mar- ester	φ	φ_0	α	α 0.1 n	$I^{1/2}$ $M^{1/2}$
Blaues Licht. $\lambda = 436 m\mu$.													
VIII	219	7.2	13.0	0.67	6.2	14.8	3.55	1.9	191	186	7	5	1.67
	220	65.8	0.52	5.71	7.1	14.2	3.11	3.6	267	256	7.5	5	0.55
VIII	204	7.2	13.0	0.67	13.0	14.1	3.29	7.0	257	244	—	—	1.64
	205	65.8	0.52	5.71	13.5	14.2	3.42	5.5	375	351	7	5	0.57
VI	167	7.2	13.0	0.67	20.0	6.9	3.96	18	402	385	6	9	1.72
	169	7.2	13.0	0.67	19.5	13.9	3.59	9.5	425	407	24	17	1.68
	178	7.2	13.0	0.67	20.5	13.8	0.53	8.8	475	456	25	17	1.04
	171	1.9	51.2	0.20	20.0	15.2	3.52	4.2	280	267	21	14	2.91
	170	48.0	1.08	3.74	20.1	13.2	3.91	8.7	537	511	17	13	0.73
	175	79.5	0.53	6.85	20.0	14.9	3.61	4.0	552	527	16	11	0.53
VIII	214	7.2	13.0	0.67	29.3	13.7	3.44	3.8	782	750	23	16	1.66
	215	65.8	0.52	5.71	28.9	14.5	3.28	6.0	1015	971	26	18	0.56
	218	65.8	0.52	5.71	30.2	12.6	0.67	5.0	1068	1028	48	38	0.38
Grünes Licht. $\lambda = 557 m\mu$.													
VIII	224	7.2	13.0	0.67	7.1	14.7	6.59	6.0	83	80	—	—	1.69
	223	65.8	0.52	5.71	6.5	14.4	6.95	2.8	112	107	2	1.5	0.59
VIII	206	7.2	13.0	0.67	12.7	13.5	7.10	7.6	113	108	2	1.5	1.72
	207	65.8	0.52	5.71	13.4	14.3	6.38	5.3	146	140	2	1.5	0.57
VI	225	7.2	13.0	0.67	20.1	14.7	6.30	7.4	216	206	9	6	1.67
	168	7.2	13.0	0.67	20.0	12.8	6.75	17.5	180	173	4	3	1.70
	176	7.2	13.0	0.67	20.0	13.8	1.7	7.9	181	173	7	5	1.20
	173	48.1	1.08	4.36	20.0	13.9	6.52	8.5	237	227	7	5	0.71
	177	48.1	1.08	4.36	20.0	13.5	1.64	5.5	242	232	15	11	0.50
	174	79.5	0.26	6.85	19.9	14.8	6.68	6.7	228	218	5	3	0.53
	172	79.5	0.26	6.85	19.8	78.8	0.88	8.0	276	214	—	—	0.32
VIII	212	7.2	13.0	0.67	28.0	13.8	5.98	8.8	398	379	17	13	1.65
	213	65.8	0.52	5.71	28.2	14.4	6.69	5.0	406	389	8	5	0.58
VIII	216	7.2	13.0	0.67	30.0	13.3	6.83	5.3	431	414	—	—	1.70
	217	65.8	0.52	5.71	30.0	14.4	6.99	8.8	454	434	10	7	0.59
Ultraviolettes Licht. $\lambda = 365 m\mu$.													
VIII	222	7.2	13.0	0.67	5.9	14.7	4.05	4.1	228	218	8	5	1.73
	221	65.8	0.52	5.71	7.0	14.4	3.89	4.6	289	277	7	5	0.59
VIII	208	7.2	13.0	0.67	13.5	13.7	3.78	7.5	363	349	9	7	1.70
	209	65.8	0.52	5.71	13.9	14.3	3.73	6.0	435	416	8	6	0.58
VI	179	7.2	13.0	0.67	20.0	13.9	3.12	4.7	441	422	17	12	1.62
	181	43.6	1.3	4.00	20.0	15.1	2.80	7.0	528	504	22	15	0.65
VIII	210	7.2	13.0	0.67	28.8	13.4	3.34	6.0	1072	1029	33	25	1.65
	211	65.8	0.52	5.71	28.6	14.3	3.15	5.7	1289	1234	23	16	0.56

wechselt (bei Beibehaltung gleicher übriger Bedingungen: Lichtfarbe, -intensität, Temperatur, Esterkonzentration), werden die φ -Werte reduziert auf die Bromkonzentration Null; die reduzierten Werte sind mit φ_0 bezeichnet; sie unterscheiden sich übrigens im allgemeinen wenig von den experimentell erhaltenen φ -Werten.

Zu Spalte 12 und 13. Hier sind die auf die Anlagerung von Brom durch Ester bezüglichen Ergebnisse zusammengestellt. Die Bromverluste durch Dunkeladdition sind dabei nicht abgezogen.

Zu Spalte 13. Da die α -Werte der Br_2 -Konzentration direkt proportional sind, werden die α -Werte auf eine Normalbromkonzentration 0.1 norm. umgerechnet, um sie miteinander vergleichen zu können; diese Werte sind mit $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ bezeichnet.

Zu Spalte 14. Um Versuche, die unter verschiedenen Bedingungen angestellt wurden, miteinander vergleichen zu können, wird der Ausdruck $\frac{I_{\text{wks}}^{1/4}}{M^{1/2}}$ eingeführt. Über Ableitung und Bedeutung des Ausdrucks siehe S. 226.

2. Die Umlagerung.

a) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Esterkonzentration.

In Fig. 2 stellt die Abszisse Molproz. M.-Ester vom Gesamtgemisch-Ester + CCl_4 dar, die Ordinate enthält φ_0 . Die römischen Ziffern an den Kurven bezeichnen verschiedene Esterpräparate. Man erkennt, dass bei Esterkonzentrationen unter 35 Molproz. die Quantenausbeute φ veränderlich wird, und zwar wird sie kleiner mit abnehmender Esterkonzentration. Von dem anscheinend horizontalen Kurven-
 teil (100 bis 35 Molproz.) ist aus der Theorie (siehe S. 224) zu fordern, dass er in Wirklichkeit ansteigt. Der Betrag des Anstiegs ist aber so klein, dass dieses Kurvenstück praktisch als geradlinig und horizontal anzusehen ist.

Fig. 2 zeigt, dass die mit den einzelnen Estern I bis IV erzielten Quantenausbeuten erheblich voneinander abweichen. Die Erklärung hierfür dürfte die sein, dass bei der Darstellung des Esters Verunreinigungen in wechselnder Menge mitentstehen. Diese Verunreinigungen sind der Menge nach zu gering, um sich durch Siedepunkt- und Schmelzpunktbestimmungen nachweisen zu lassen. Doch beweist das nichts gegen ihre Existenz, da die Quantenausbeute φ herabgesetzt wird, wenn die Verunreinigung nur wenige Grössenordnungen rascher mit dem belichteten Brom reagiert als der Ester. Die

Behandlung des Esters mit Calciumbromid vergrössert die Quantenausbeute bis um 50 %, ebenso die Behandlung mit Silicagel, was deutlich auf Entfernung von Verunreinigungen hinweist. Es wurde ferner

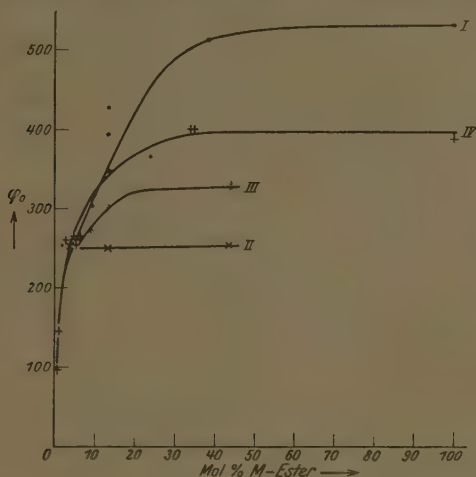


Fig. 2. Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Maleinesterkonzentration.

öfters beobachtet, dass ganz frisch hergestellter M.-Ester stärker Brom addierte und kleineres φ ergab als der gleiche Ester nach einigen Tagen Stehens in der Flasche.

b) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Lichtintensität.

Verminderung der Lichtintensität (unter Beibehaltung der M.-Esterkonzentration und der Brommolekülkonzentration) bedingt Erhöhung der Quantenausbeute φ . Da es hier auf das Verhältnis „Lichtkonzentration“ ankommt, so sind nur Versuche untereinander

[M] vergleichbar, bei denen nur die Lichtintensität geändert ist. Tabelle 3 enthält eine Aufstellung solcher Versuche.

Man erkennt die in allen Fällen eintretende Zunahme von φ_0 beim Senken der Lichtintensität. Für die theoretische Deutung sind von Wichtigkeit die beiden folgenden Abhängigkeiten: φ_0 reagiert um so stärker auf die Änderung der Lichtintensität:

1. je verdünnter der Ester ist (d, f),
2. je grösser die Bromkonzentration ist (g, h, i, k).

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität.

Bezeichnung	Versuchs-Nr.	Molproz. M.-Ester	0.01 norm. Br_2	Lichtintensität HK	φ_0	$\frac{\text{Lichtint.}_1}{\text{Lichtint.}_2}$	$\Delta \varphi$ in Proz. von φ_{01}
a	{ 143 145	{ 79.5 79.5	{ 69 69	{ 3.70 0.36	{ 395 435	{ 10	{ 11
b	{ 148 149	{ 79.5 79.5	{ 22 22	{ 3.92 0.79	{ 473 503	{ 5	{ 6.3
c	{ 142 144	{ 79.5 79.5	{ 8.1 8.1	{ 3.96 0.40	{ 417 460	{ 10	{ 10
d	{ 146 147	{ 79.5 79.5	{ 4.1 4.1	{ 3.40 0.64	{ 420 442	{ 5	{ 5.2
e	{ 150 151	{ 79.5 79.5	{ 4.1 4.1	{ 5.00 0.46	{ 425 466	{ 11	{ 9.7
f	{ 154 155	{ 7.2 7.2	{ 4.1 4.1	{ 3.90 0.78	{ 355 406	{ 5	{ 14.3
g	{ 159 158	{ 4.6 4.6	{ 36.4 36.4	{ 3.80 0.45	{ 300 376	{ 8	{ 25.3
h	{ 156 157	{ 4.6 4.6	{ 4.7 4.7	{ 3.90 0.48	{ 330 365	{ 7	{ 10.6
i	{ 163 162	{ 1.7 1.7	{ 29.5 29.5	{ 3.96 0.45	{ 227 305	{ 9	{ 34.4
k	{ 160 161	{ 1.7 1.7	{ 3.7 3.7	{ 3.40 0.47	{ 248 284	{ 9	{ 14.5

c) Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Br_2 -Konzentration.

Um tatsächlich nur die durch die Erhöhung der Br_2 -Konzentration ausgeübte Beeinflussung von φ_0 zu erfassen, dürfen nur solche Versuche miteinander verglichen werden, bei denen lediglich die Br_2 -Konzentration geändert ist. Aus Tabelle 4 sehen wir, dass die Änderung der Br_2 -Konzentration um so weniger Einfluss auf die Quantenausbeute φ_0 hat, je konzentrierter der Ester angewendet wird.

Tabelle 4. Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Br_2 -Konzentration.

Versuchs-Nr.	Molprozent M.-Ester	Lichtintensität HK	$\frac{I^{1/4}}{M^{1/2}}$	$\frac{[Br_2]}{0.01 \text{ norm.}}$	$\frac{[Br_2]_1}{[Br_2]_2}$	φ_0	$\Delta \varphi_0$ in Prozent von φ_{01}	φ	$\Delta \varphi$ in Prozent von φ_1
143	79.5	3.70	0.53	69	8.5	400	+ 3.5	495	- 13.5
142	79.5	3.96	0.54	8.1		417		428	
159	4.6	3.80	2.1	36.4	7.5	300	+ 10	340	- 1.8
156	4.6	3.90	2.1	4.7		330		334	
163	1.7	3.96	3.2	29.5	8.0	227	+ 9.5	249	0
160	1.7	4.30	3.3	3.7		248		251	

d) Abhängigkeit der Quantenausbeute η von der Wellenlänge des eingestrahlichten Lichtes und der Temperatur.

Fig. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit von φ_0 und zwar gesondert für jede untersuchte Wellenlänge eingestrahlichten Lichtes:

1. Bei Verwendung stark verdünnten Esters (7.2 Molproz.).

2. Bei Verwendung wenig verdünnten Esters (65.8 Molproz.).

Tabelle 5 enthält die aus Fig. 3 entnommenen Temperaturkoeffizienten.

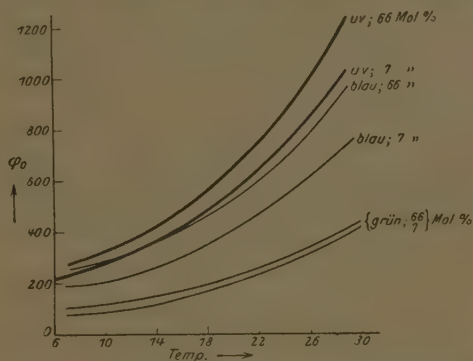


Fig. 3. Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge des Lichtes und der Temperatur.

Tabelle 5.

Temperaturkoeffizienten der Umlagerungsreaktion.

Farbe des Lichtes	Temperatur- intervall	Molprozent M.-Ester	Temperatur- koeffizient	Molprozent M.-Ester	Temperatur- koeffizient
Blau	6—16	7.2	1.70	65.8	1.70
	12—22	7.2	1.95	65.8	1.95
	18—28	7.2	1.95	65.8	1.95
Grün	6—16	7.2	1.90	65.8	1.60
	12—22	7.2	2.30	65.8	2.00
	18—28	7.2	2.20	65.8	2.00
Ultraviolett . .	6—16	7.2	2.00	65.8	1.80
	12—22	7.2	2.00	65.8	2.00
	18—28	7.2	2.00	65.8	2.10

Den Temperaturkoeffizienten der bl-, gr- und uv-Versuche ist gemeinsam, dass sie bei höherer Temperatur grösser sind als bei niedriger, in ähnlicher Weise wie bei dem Äthylester, bei dem der Anstieg des Temperaturkoeffizienten allerdings bedeutend steiler war als er hier bei dem Methylester gefunden wird. Untereinander sind die

Temperaturkoeffizienten der *bl*- und *wv*-Versuche beim Methylester bei allen Esterkonzentrationen sowohl in Grösse wie in Gang ähnlich. Hingegen weichen die Temperaturkoeffizienten der *gr*-Versuche in Grösse und Gang von denen der *bl*- und *wv*-Versuche ab. Die Werte der Temperaturkoeffizienten der *gr*-Versuche ändern sich mit der Esterkonzentration.

Die Quantenausbeute φ_0 ist von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes abhängig. Die nachstehende Tabelle gibt das Verhältnis $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ und $\frac{\varphi_0 wv}{\varphi_0 bl}$ bei verschiedenen Temperaturen an. Dabei sind grosse und kleine Esterkonzentrationen getrennt aufgeführt.

Tabelle 6. Verhältnis der Quantenausbeuten blau:grün:ultraviolett bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur ° C	7.2 Molprozent M.-Ester		65.8 Molprozent M.-Ester	
	$\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$	$\frac{\varphi_0 wv}{\varphi_0 bl}$	$\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$	$\frac{\varphi_0 wv}{\varphi_0 bl}$
6	2.5	1.2	2.3	1.1
12	2.4	1.3	2.4	1.1
18	2.1	1.4	2.4	1.2
24	1.9	1.4	2.4	1.2
30	1.8	1.5	2.3	—

Es zeigt sich, dass die Werte $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ und $\frac{\varphi_0 wv}{\varphi_0 bl}$ bei hoher Esterkonzentration sowie der Wert $\frac{\varphi_0 wv}{\varphi_0 bl}$ bei niedriger Esterkonzentration leidlich konstant sind, während der Wert $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ bei niedriger Esterkonzentration einen ausserordentlich starken Gang aufweist.

Die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Umlagerung bei Verwendung verschiedenfarbigen Lichtes und die Abhängigkeit der Grösse des Temperaturkoeffizienten von der Esterkonzentration bei grünem Licht $\lambda = 557 \text{ m}\mu$, die theoretisch sehr unbefriedigend ist, lässt sich mit Hilfe der nachstehenden Annahme beseitigen. Es gelingt, durch Einführung des Ausdrucks $I_{\text{wks}}^{1/4} \cdot M^{-1/2}$, für dessen Erläuterung auf S. 224 und 226 verwiesen wird, zu zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 für alle Wellenlängen eingestrahlt Lichtes die gleiche ist (Fig. 5), sofern die Wirksamkeit des Lichtes berücksichtigt wird. Da oberhalb der Wellenlängen $510.7 \text{ m}\mu$

(siehe S. 231) nicht mehr jedes absorbierte Quant auch tatsächlich ein Brommolekül aufzuspalten vermag, wird nicht das eingestrahlte Licht, das gleich dem absorbierten Licht ist (die Bromkonzentration war bei allen Versuchen so gross, dass quantitative Lichtabsorption herrschte), in die Rechnung eingeführt; die eingestrahlte Lichtenergie wird vielmehr mit einem Faktor multipliziert, der aus den Versuchen mit konzentriertem Ester entnommen ist, bei denen eine Störung durch den Verdünnungseffekt noch nicht zu erwarten ist. Aus Tabelle 6 erhalten wir als Verhältniszahlen für die wirksame Absorption des Lichtes (wenn die Absorption des blauen Lichtes $\lambda = 436 \text{ m}\mu = 1$ gesetzt ist) $\frac{bl}{gr} = 2.3$ und $\frac{ur}{bl} = 1.2$. Da I im Ausdruck $I_{\text{wks}}^{1/4} \cdot M^{-1/2}$ energetisch, nicht in Anzahl Quanten gerechnet wird, muss beim Übergang von blauem Licht zu anderen Lichtfarben ferner noch die durch Änderung der Quantgrösse pro 1 HK veränderte Quantenanzahl eingerechnet werden; wir erhalten somit folgende Ausdrücke $I_{\text{wks}}^{1/4} \cdot M^{-1/2}$ bei den einzelnen Wellenlängen:

$$\lambda = 436 \text{ m}\mu: I^{1/4} \cdot M^{1/2},$$

$$\lambda = 557 \text{ m}\mu: \left(I \cdot \frac{557}{436} \cdot 2.3 \right)^{1/4} \cdot M^{1/2},$$

$$\lambda = 365 \text{ m}\mu: \left(I \cdot \frac{365}{436} \cdot \frac{1.2}{436} \right)^{1/4} \cdot M^{1/2}.$$

In Fig. 4 sind die Werte φ_0 der bei verschiedenen Farben, Temperaturen und Esterkonzentrationen angestellten Versuche der Tabelle 2 in Abhängigkeit von den zugehörigen Werten $I_{\text{wks}}^{1/4} \cdot M^{-1/2}$ aufgezichnet. Die so entstehenden Kurvenstücke sind also Ausschnitte aus Verdünnungskurven, die bei verschiedenen Farben und Temperaturen gewonnen sind. Setzen wir bei irgendeinem beliebigen Abszissenwert das φ_0 des 7^o-Versuches einer jeden Farbe für sich = 1 und tragen wir das Verhältnis $\frac{\varphi_0(t)}{\varphi_0(7)}$ in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhalten wir Fig. 5. Aus Fig. 5 erkennen wir, dass die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes unabhängig ist, sofern die Wirksamkeit jeder Lichtfarbe berücksichtigt wird. Der Gang des Temperaturkoeffizienten ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7.

Temperaturkoeffizienten der Umlagerungsreaktion.

Temperatur- intervall ° C	Temperatur- koeffizient
7—17	1.7
10—20	1.75
13—23	1.85
16—26	2.05
20—30	2.40

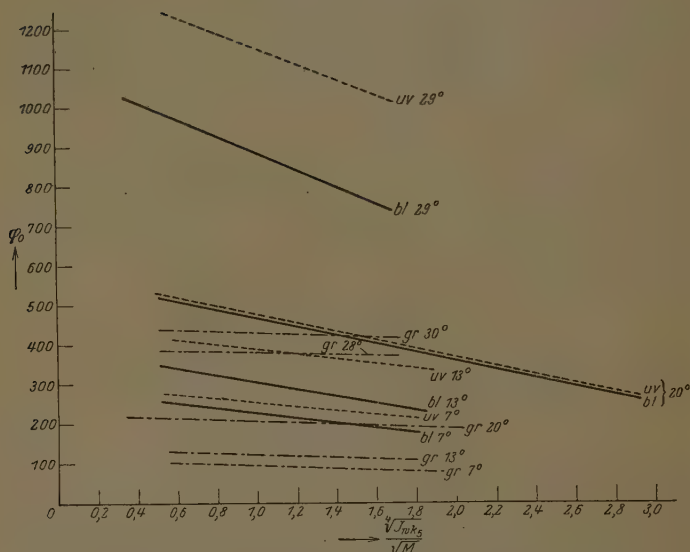


Fig. 4. Farb- und Temperaturabhängigkeit der Umlagerungsreaktion.

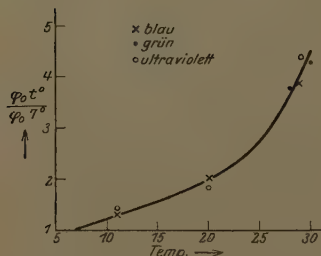


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute (aus Fig. 4 abgeleitet).

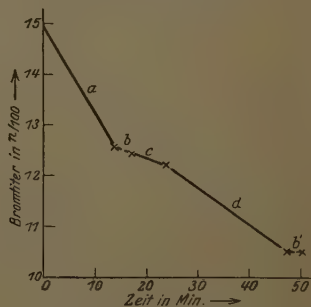


Fig. 6. Zeitlicher Verlauf der Bromanlagerung an Maleinester.

3. Die Addition von Brom an M.- und F.-Ester.

a) an M.-Ester.

Es stellt sich als unmöglich heraus, die Additionswerte beim M.-Ester reproduzierbar zu erhalten. Beim Belichten überlagert sich über die normale Dunkeladdition eine andere Reaktion, die der Bromanlagerung entgegen läuft. Aus Fig. 6 (Versuch 202) geht das deutlich hervor: *a* ist der geradlinige Abfall der Bromkonzentration, der sich aus Addition an Maleinester im Dunkeln und Bromverlust an Luft zusammensetzt; *b* bezeichnet eine 3 Minuten dauernde Belichtung, während der nicht, wie zu erwarten, mehr Brom pro Zeiteinheit verschwindet, sondern weniger als im Dunkeln. Dieser verminderte Bromverlust hält auch im Dunkeln noch einige Minuten an (*c*) und wächst dann wieder auf die normale Grösse (*d*). Dieser Versuch, der sich wiederholt reproduzieren liess, zeigt, dass unter gewissen Bedingungen neben der Addition von Brom eine Abspaltung von Brom herlaufen kann. Da es noch nicht gelungen ist, die Voraussetzungen, unter welchen diese Abspaltung eintritt, und ihre wechselnde Grösse unter Kontrolle zu bringen, führt weder eine schematische Anwendung der im Dunkelversuch ermittelten Korrektur, noch ein Weglassen jeglicher Dunkelkorrektur zu brauchbaren α -Werten.

b) an F.-Ester.

Fumarsäuredimethylester ist in CCl_4 sehr schlecht löslich. Die bei Zimmertemperatur erreichbare grösste Konzentration beträgt 1.1 Molproz. Die Versuche über Bromaddition an F.-Ester sind in Tabelle 8 aufgestellt. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Der Verdünnungseffekt tritt auch bei der Quantenausbeute α von F.-Ester auf (Versuche 188 bis 195).

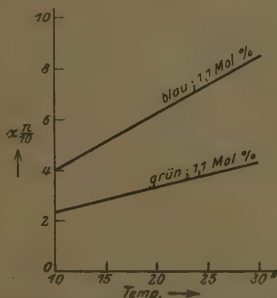


Fig. 7. Farb- und Temperaturabhängigkeit der Anlagerungsreaktion.

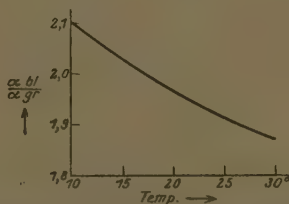


Fig. 8. Farb- und Temperaturabhängigkeit der Anlagerungsreaktion.

2. Die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute α ist im Fall des F.-Esters ebenfalls¹⁾ vorhanden (Fig. 7 und 8). Der Temperaturkoeffizient beträgt für blaues und grünes Licht 1.6. Er ist also kleiner als der Temperaturkoeffizient der Umlagerung und ausserdem keinem Gang unterworfen. Das Ver-

¹⁾ Ebenso wie bei der Quantenausbeute der Umlagerung φ .

hältnis $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_{gr}}$ ist in Fig. 8 angegeben. Es beträgt im Mittel $\frac{\alpha_{bl}}{\alpha_{gr}} = 2$ und bewegt sich so in den gleichen Zahlen wie das Verhältnis $\frac{\varphi_{bl}}{\varphi_{gr}}$.

3. Die Quantenausbeute α ist der Br_2 -Konzentration direkt proportional. Dass $\alpha \sim [Br_2]$ sich aus zwei Reaktionsabhängigkeiten zusammensetzt, wird im theoretischen Teil, S. 234, ausgeführt werden (Fig. 9).

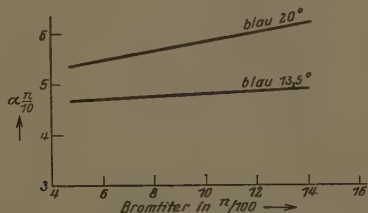


Fig. 9. Abhängigkeit der Anlagerungsreaktion von der Br_2 -Konzentration.

Tabelle 8. Bromanlagerung an Fumarester.

Farbe des Lichtes	Ver- suchs- Nr.	Mol- prozent F.-Ester	$\frac{CCl_4}{F.-Ester}$	Tem- peratur ° C	$[Br_2]$ 0-10 norm.	Licht- intensität HK	α	$\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$
Blau	188	0.22	443	13.7	5.1	3.15	1.0	2.0
	192	0.22	443	13.0	14.3	3.16	4.1	3.1
	187	1.10	89	13.7	5.1	3.14	2.4	4.7
	195	1.10	89	13.2	14.2	3.60	7.0	4.9
	182	1.10	89	19.5	5.2	4.08	2.8	5.4
	191	1.10	89	20.0	14.2	3.38	8.8	6.2
	198	1.10	89	30.0	14.0	3.26	12.0	8.6
Grün	196	1.10	89	13.1	14.5	6.05	3.7	2.5
	190	1.10	89	19.9	14.4	5.76	4.6	3.2
	199	1.10	89	29.5	14.0	5.39	6.1	4.3

C. Theoretischer Teil.

In der Abhandlung von WACHHOLTZ sind zwei Erklärungsmöglichkeiten der Reaktion $M.-Ester + Br_2 + h\nu \rightarrow F.-Ester$ angegeben, von denen die schon in der Dissertation von BORINSKI angedeutete in sich Unwahrscheinlichkeiten enthält, während die andere der experimentellen Stütze entbehrt.

1. Energieabgabe in Bruchstücken des absorbierten Quants.

Bot diese Erklärung schon früher grosse Schwierigkeiten, die vor allem in der Annahme der nahezu beliebig kleinen Unterteilung der Energie des energiereichen Brommoleküls bestanden, so ist sie durch

das neue experimentelle Material, das die Methylesterversuche beibrachten, noch unwahrscheinlicher geworden. Da beim Methylester die Quantenausbeute von der Esterkonzentration abhängig ist, müsste zur Erklärung dieser Abhängigkeit dem energiereichen Brommolekül neben der Unterteilung der Energie eine von der Esterkonzentration abhängige Lebensdauer zugeschrieben werden, oder es wäre zu fordern, dass zwei energiereiche Brommoleküle beim Zusammenstoß ihre Energie verlieren. Da somit die Versuche mit dem Methylester diese Erklärungsmöglichkeit nicht nur nicht stützen, sondern noch zu deren weiterer Komplizierung zwingen, wird sie endgültig verlassen.

2. Unerregte Bromatome als Urheber der Umlagerung.

Für diese Erklärungsmöglichkeit konnte WACHHOLTZ experimentelle Stützen nicht angeben. Die Analogie der Maleinesterumlagerung zu anderen, von BODENSTEIN und LÜTKEMEYER, BERTHOUD u. a. untersuchten photochemischen Reaktionen, bei denen Bromatome wirksam sind, legte die Untersuchung dieser Reaktionsmöglichkeit auch für den Fall des Maleinesters nahe; die Rechnung zeigte, dass die beim Auftreten von Bromatomen zu fordernde Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Lichtintensität und der Esterkonzentration verdeckt werden kann durch die Wirkung einer Reaktion, die weit schneller die Bromatome vernichtet, als es die Rekombination der Bromatome tun könnte. Das Schema dieses Reaktionsmechanismus ist auf S. 206 angegeben. Im nachstehenden soll versucht werden, die mit dem Methylester angestellten Versuche vom Standpunkt der Bromatomhypothese aus zu erklären.

a) Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Esterkonzentration (Verdünnungseffekt).

Die auffälligste Beobachtung bei der Untersuchung des Methyl-esters, die die Annahme von Bromatomen nahelegt, ist die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der M.-Esterkonzentration. Die Teilreaktionen, die sich während der Belichtung abspielen können, sind:

- I. $Br_2 + h\nu \rightarrow 2 Br$,
- II. $M + Br \rightarrow F + Br$ (über Zwischenverbindung),
- III. $M + Br \rightarrow MBr$ (Radikal),
- IV. $Br + Br \rightarrow Br_2$,
- V. $MBr + Br \rightarrow MBr_2$ (Dibrombernsteinester),
- VI. $MBr + MBr \rightarrow MBr_2 + M$ oder $2 M + Br_2$,
- VII. $MBr + Br_2 \rightarrow MBr_2 + Br$.

Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass Zwischenverbindung und Radikal MBr im gleichen Sinn wie bei WACHHOLTZ gebraucht sind. Die Zwischenverbindung ist das äusserst kurzlebige unbeständige Reaktionsprodukt zwischen M und Br , das der Umlagerung vorangeht. MBr hingegen ist ein relativ langlebiges beständiges Reaktionsprodukt zwischen M und Br , das sehr viel seltener gebildet wird als die Zwischenverbindung (und zwar um den Faktor $\frac{\varphi}{2}$ seltener); da es so langlebig ist, dass es immer Zeit hat, mit Br oder MBr zusammenzustossen und unter endgültiger Brombindung zu reagieren, bedeutet die Bildung des Radikals MBr die Ausserkurssetzung des Bromatoms.

Je nach dem Grad der Verdünnung des Esters wechseln die Reaktionen I bis VII das Verhältnis ihrer Häufigkeit zueinander und zwar so, dass, je verdünnter der Ester wird, desto häufiger sich wirksame Zusammenstösse nach IV und V auf einen Zusammenstoss nach II ergeben; d. h. also: je mehr die Lösung am M.-Ester verarmt bei gleichbleibender Bromatomkonzentration, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung des Bromatoms als Radikal MBr ; vielmehr wird es, ehe es zur MBr -Bildung kommt, durch Reaktion mit einem anderen Br -Atom oder einem MBr für die Umlagerung ausser Kurs gesetzt: mit wachsender Verdünnung des M.-Esters sinkt die Quantenausbeute.

Es ergibt sich nunmehr die Aufgabe, zu versuchen, ob das allmähliche Überwiegen der Bromatomvernichtungsreaktionen IV und V über die Umlagerungsreaktion II bei fortschreitender Verdünnung sich rechnerisch erfassen lässt. Es sind vier verschiedene Fälle für den Ansatz der Rechnung zu unterscheiden.

1. Die Radikale vernichten sich gegenseitig: $MBr-MBr$ -Stösse. Der Abfall der Quantenausbeute φ_0 kommt durch Rekombination der Bromatome zustande.

2. Die Radikale werden durch Bromatome vernichtet: $MBr-Br$ -Stösse. Der Abfall der Quantenausbeute φ_0 kommt durch Rekombination der Bromatome zustande.

3. Die Radikale vernichten sich gegenseitig: $MBr-MBr$ -Stösse. Der Abfall der Quantenausbeute φ_0 kommt durch $MBr-Br$ -Stösse zustande.

4. Die Reaktionen 1 bis 3 laufen nebeneinander her.

Es werde mit φ_{00} die Quantenausbeute bezeichnet, die dadurch entsteht, dass unmerklich wenig Bromatome der Umlagerung durch Rekombination oder Addition an ein Radikal MBr entzogen werden; ferner bedeute $\Delta\varphi$ die Differenz $\varphi_{00} - \varphi_{01}$, wobei zu φ_{01} die Esterkonzentration M_1 gehört. Es verhält sich nun die Abnahme der Quantenausbeute $\Delta\varphi$ zur grösstmöglichen Quantenausbeute φ_{00} wie die Anzahl der unnütz verloren gehenden Bromatome zur Anzahl der überhaupt entstehenden Bromatome. Für Fall 1 gilt also

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}} = \frac{k_1 \cdot [Br]^2}{k_0 \cdot I} \quad (a)$$

In dieser Gleichung ist der Zähler $\Delta\varphi = \varphi_{00} - \varphi_{01}$ direkt proportional dem Verlust der Bromatome, d. h. direkt proportional $[Br]^2$, während der Nenner φ_{00} die denkbar grösste Umlagerungszahl pro Quant darstellt, d. h. proportional der absorbierten Lichtmenge I ist. In der Gleichung (a) ist $[Br]$ durch bekannte Werte zu ersetzen: das System befindet sich während der Belichtung in Gleichgewicht, es gilt also

$$+ \frac{dBr}{dt} = k_0 I = - \frac{dBr}{dt} = k_2 \cdot [M] \cdot [Br] + k_1 \cdot [Br]^2.$$

In diesem Ausdruck kann das Glied $k_1 \cdot [Br]^2$ vernachlässigt werden, da die Rekombination der Bromatome im Vergleich zur Radikalbildung selten eintritt. Es ist also

$$[Br] = k \cdot \frac{I}{[M]} \quad (b)$$

Gleichung (b) in Gleichung (a) eingesetzt gibt

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}} = \frac{K \cdot I}{[M]} \quad (c)$$

Die Anwendung der Formel (c) auf das experimentell gewonnene Material liefert für das Verhältnis $\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}}$ -Werte, die von den aus den Versuchen selbst erhaltenen Werten $\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}}$ völlig abweichen¹⁾. Die Reaktion verläuft demnach nicht nach Fall 1.

Für die Reaktion nach Fall 2 gilt die gleiche Formel wie für die nach Fall 1, da der φ_0 -Verlust ebenfalls durch Rekombination zustande kommen soll. Auch diese Reaktionsmöglichkeit ist somit nicht erfüllt.

¹⁾ Die Abweichungen werden auch nicht kleiner, wenn man den „Lichtkonzentrationsabfall“ im Trog berücksichtigt.

Bei Fall 3 kommt der φ_0 -Verlust durch $MBr-Br$ -Stösse zustande. Es ergibt sich die Formel

$$\frac{\Delta \varphi}{\varphi_{00}} = \frac{k_3 \cdot [MBr] \cdot [Br]}{k_0 \cdot I}, \quad (d)$$

die unbekannte $[MBr]$ -Konzentration muss durch bekannte Grössen ausgedrückt werden; zur Vereinfachung der Rechnung wird angenommen, dass $[MBr] \gg [Br]$ sein soll; diese Annahme wird wahrscheinlich gemacht dadurch, dass — gleiche Wahrscheinlichkeit der Stosswirksamkeit einerseits zwischen $MBr-Br$ und andererseits zwischen $Br-Br$ vorausgesetzt — die $MBr-Br$ -Stösse gegenüber den $MBr-MBr$ -Stössen ein Korrektionsglied darstellen, während die $Br-Br$ -Stösse voraussichtlich ein Korrektionsglied zweiten Grades ausmachen (andernfalls würde Fall 1 und 2 zutreffen). Unter dieser Annahme $[MBr] \gg [Br]$ lässt sich $[MBr]$ folgendermassen berechnen:

$$\begin{aligned} + \frac{dBr}{dt} &= k_0 \cdot I, \\ - \frac{dBr}{dt} &= k_2 \cdot [M] \cdot [Br], \\ + \frac{dMBr}{dt} &= k_2 \cdot [M] \cdot [Br], \\ - \frac{dMBr}{dt} &= k_4 \cdot [MBr]^2, \end{aligned}$$

$$k_4 \cdot [MBr]^2 = k_0 \cdot I; \quad [MBr] = k' \cdot \sqrt{I};$$

diesen Ausdruck und die Gleichung $[Br] = \frac{k' \cdot I}{[M]}$ in die Gleichung (d) eingesetzt, gibt

$$\frac{\Delta \varphi}{\varphi_{00}} = \frac{K \cdot \sqrt{I}}{[M]}. \quad (e)$$

Die so errechneten Werte $\frac{\Delta \varphi}{\varphi_{00}}$ weichen von den experimentell erhaltenen Werten $\frac{\Delta \varphi}{\varphi_{00}}$ ab, doch ist die Übereinstimmung bedeutend besser als in den ersten beiden Fällen. In Gleichung (e) ist wie in Gleichung (c) der Abfall der „Lichtkonzentration“ im Trog vernachlässigt, da seine Berücksichtigung nur zu schlechteren Resultaten führt. Diese Vernachlässigung lässt sich auch begründen: wenn die Lebensdauer der Radikale so gross ist, dass die an verschiedenen Trogstellen verschiedene MBr -Konzentration durch Rühren ausgeglichen werden kann, gilt nur mehr $[MBr] \sim \sqrt{I}$, da das Auftreten des Lichtabfalls

im Trog bedeutungslos wird. Die weitaus besten Resultate erhielten wir, wenn wir von dem Ausdruck $\frac{\sqrt{I}}{[M]}$ die Wurzel nehmen, so dass die Gleichung nun heisst

$$\frac{\Delta \varphi}{\varphi_{00}} = \frac{K \cdot I^{1/4}}{[M]^{1/2}} \quad (f)$$

Wir vermögen diesen Ausdruck nicht zu erklären. Die Erwartung, dass $[M]^{1/2}$ sich durch ein vorgelagertes Gleichgewicht $2M \rightarrow M_2$ deuten liesse erfüllte sich nicht: eine Molekulargewichtsbestimmung von *M*-Ester in CCl_4 ergab das einfache Molekulargewicht. In Tabelle 9 ist eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, an denen die Konstante der Gleichung (f) geprüft wurde. Gleichung (f) liefert eine Konstante, die dieselbe bleibt:

1. bei verschiedenen durch φ_0 unterschiedenen Esterpräparaten,
2. beim Übergang von einer Lichtfarbe zur anderen (I muss als I_{wks} eingerechnet werden),
3. bei Änderung der Esterkonzentration (Variation von 80 bis 1.7 Molproz.),
4. bei Änderung der Lichtintensität (im Verhältnis bis 1 : 10).

Nicht erfasst wird von der Gleichung extreme Änderung der Brommolekülkonzentration. So ist bei Versuch 143 die Konstante = 0.340 statt etwa 0.230. Bei diesem Versuch wurde eine etwa 15mal konzentriertere Br_2 -Lösung angewendet als bei den übrigen Versuchen.

Beim Aufschreiben der Gleichung (f) in folgender Form $K = \frac{\Delta \varphi \cdot [M]^{1/2}}{\varphi_{00} \cdot I^{1/4}}$ erkennt man: bei Versuchen, bei denen $[M]$, I und φ_{00} die gleichen blieben, kann eine Änderung der Konstante nur durch eine Änderung von $\Delta \varphi$ bedingt sein; $\Delta \varphi$ bedeutet aber die Anzahl Bromatome, die für die Umlagerung nutzlos zugrunde gehen. Ein Wachsen der Konstante besagt also eine Zunahme der $MBr-Br$ -Stösse oder der Br -Rekombination. Dass wahrscheinlich die Bromatomrekombination bereits in den Vordergrund tritt, geht aus Tabelle 4 hervor. Bei hoher Esterkonzentration hat die Br_2 -Konzentrationsänderung viel weniger Einfluss auf φ_0 als bei niedriger Esterkonzentration. Da aber die MBr -Konzentration unabhängig ist von der M -Konzentration, die Wahrscheinlichkeit der $MBr-Br$ -Stösse zu den $M-Br$ -Stössen aber unabhängig ist von der Br -Konzentration, bewirken offenbar die $Br-Br$ -Stösse den Verlust von φ_0 bei Erhöhung der Br_2 -Konzentration. Ist nun die M -Konzentration klein und die ihr umgekehrt proportio-

nale Br -Konzentration gross, so muss die Häufigkeit der $Br-Br$ -Stösse in den Vordergrund treten; d. h. bei kleiner M -Konzentration ist der prozentuale Verlust von φ_0 grösser als bei grösser M -Konzentration bei gleicher Br_2 -Konzentrationsänderung.

Tabelle 9. Werte für die Konstante $K = \frac{\Delta\varphi \cdot [M]^{1/2}}{\varphi_{00} \cdot I^{1/4}}$.

Farbe des Lichtes	Ester Nr.	Ver- suchs- Nr.	Mol- prozent M.-Ester	$[Br_2]$ 0.01 norm.	Licht- intensität HK	Konstante K
Blau	VI $\varphi_{00} = 570$	171	1.9	15.2	3.52	0.176
		167	7.2	6.9	3.96	0.189
		169	7.2	13.9	3.59	0.171
		178	7.2	13.8	0.53	0.193
		170	48.0	13.2	3.91	0.139
		175	79.5	14.9	3.61	0.141
		163	1.7	29.5	3.96	0.167
		162	1.7	29.5	0.45	0.203
		161	1.7	3.7	0.47	0.222
		160	1.7	3.7	4.3	0.151
	VII $\varphi_{00} = 490$	159	4.6	36.4	3.8	0.185
		158	4.6	36.4	0.45	0.190
		156	4.6	4.7	3.9	0.155
		157	4.6	4.7	0.48	0.206
		154	7.2	4.1	3.9	0.160
		155	7.2	4.1	0.78	0.149
		143	79.5	69	3.70	0.340
		145	79.5	69	0.36	0.304
		142	79.5	8.1	3.96	0.272
		144	79.5	8.1	0.40	0.200
		146	79.5	4.1	3.40	0.271
		147	79.5	4.1	0.64	0.284
		150	79.5	4.1	5.00	0.234
		151	79.5	4.1	0.46	0.205
Ultra- violett	VI $\varphi_{00} = 570$	179	7.2	13.9	3.12	0.153
		181	43.6	15.1	2.80	0.179
Grün	VI $\varphi_{00} = 250$	176	7.2	13.8	1.70	0.278
		168	7.2	12.8	6.75	0.181
		173	48.1	13.9	6.52	0.158
		177	48.1	13.5	1.64	0.155
		174	79.5	14.8	6.68	0.262
		172	79.5	78.8	0.88	0.436

b) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Br_2 -Konzentration.

Die Quantenausbeute φ_0 wird durch die Br_2 -Konzentration beeinflusst und zwar wird φ_0 grösser mit steigender Br_2 -Konzentration (siehe S. 216). Diese Abhängigkeit lässt sich erklären durch die Annahme, dass das Radikal MBr mit Br_2 reagiert und zwar so, dass Br durch Br_2 wieder in Freiheit gesetzt wird und weiterhin zur Um-

lagerung beiträgt: $MBr + Br_2 \rightarrow MBr_2 + Br$. Diese Erklärung ist gestützt durch die Arbeiten von BERTHOUD¹⁾. BERTHOUD untersucht die Addition von Brom an Zimtsäure und Stilben im Licht und findet, dass sich etwa 20 mal die Reaktion $ABr + Br_2 \rightarrow ABr_2 + Br$ abspielt, bis Br durch $ABr-ABr$ -Stoss vernichtet wird. Das Zwischenprodukt ABr von BERTHOUD entspricht unserem Radikal MBr .

Da eine Erhöhung der Brommolekülkonzentration gleichbedeutend ist mit einer Erhöhung der Lichtintensität, wäre von vornherein zu erwarten, dass Erhöhung der Br_2 -Konzentration eine Verminderung von φ_0 bedingt. Dass dies nicht eintritt, liegt daran, dass:

1. es möglich ist, die Radikale MBr durcheinander zu rühren, und
2. diese sekundär entstandenen Bromatome, trotz der Erhöhung der Bromatomkonzentration durch sie, einen Verlust von φ_0 nicht bedingen, da zur Erzeugung keine Lichtquanten benötigt wurden.

c) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Lichtintensität.

Eine ebenso beträchtliche Stütze für die Erklärung des Reaktionsmechanismus der Maleinesterumlagerung wie die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Br_2 -Konzentration ist die nun zu behandelnde Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Lichtintensität. Stellen wir uns vor, wir hätten in unserem Reaktionsgemisch ein einziges Bromatom und sehr viele Estermoleküle. Die Quantenausbeute wäre für diesen Fall beliebig nahe dem Wert Unendlich, da keine Vernichtungsmöglichkeit für das Bromatom gegeben ist. (MBr besitzt nur eine gewisse Lebensdauer, trifft es während derselben auf kein anderes MBr oder ein Bromatom, so wird es das Br nicht stabilisieren können und das Radikal wird in M oder F und Br zerfallen müssen). Auch den anderen extremen Versuch können wir in Gedanken anstellen: wenn die Bromatomkonzentration unvergleichlich viel grösser ist als die Esterkonzentration, kann φ sich beliebig dem Wert 0 nähern. Da die Lichtintensität die Bromatomkonzentration bestimmt, müssen wir durch Verkleinern der Lichtintensität die Quantenausbeute erhöhen können. Es ist zu erwarten, dass eine gewisse Änderung der Lichtintensität $\frac{L_1}{L_2}$ ($L_1 > L_2$) einmal bei hoher Esterkonzentration c_1 und einmal bei niederer Esterkonzentration c_2 ausgeführt, nicht jedesmal den gleichen prozentualen Zuwachs von φ_0 bewirkt: es wird vielmehr die Quantenausbeute bei der niederen Esterkonzentration c_2 stärker

¹⁾ Z. physikal. Chem. 120, 174. 1926.

auf die Änderung der Lichtintensität ansprechen. Durch geeignete Wahl von L_1 und c_2 können wir erreichen, dass, so gut wie alle entstandenen Bromatome sich rekombinieren, ohne zuvor Umlagerung bewirkt zu haben: die Quantenausbeute ist beliebig klein. Senken wir die Lichtintensität nun auf den Wert L_2 , so steigt die pro Bromatom umgelagerte Anzahl Estermoleküle und damit die Quantenausbeute. Wird die hohe Esterkonzentration c_1 dagegen so gross gewählt, dass bei L_1 praktisch keine Rekombination der Bromatome oder Bromatomvernichtung durch Addition an MBr eintritt, so wird das Verkleinern der Lichtintensität auf L_2 keinen Zuwachs für φ_0 erbringen, da ja schon bei L_1 keine Bromatome der Umlagerung verloren gehen. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche weisen nicht diese extremen Verhältnisse auf; die Richtung des Zuwachses von φ_0 beim Senken der Lichtintensität ist jedoch in dem oben auseinandergesetzten Sinn deutlich erkennbar: bei kleiner Esterkonzentration ändert sich φ_0 mehr als bei grosser Esterkonzentration, wenn die Lichtintensität jedesmal im gleichen Verhältnis variiert wird.

d) Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes und von der Temperatur.

Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Abhängigkeiten sind auf S. 217 bis 220 dargestellt. Es bleibt hier zu diskutieren, welche Vorstellungen geeignet sind, die Farben- und Temperaturabhängigkeiten zu erklären. Aus Fig. 4 geht hervor, dass $\varphi_0 bl$ und $\varphi_0 uv$ zusammenfallen bei allen Temperaturen zwischen 7° und 30° C. Aus Tabelle

(S. 218), Spalte 65·8 Molproz., geht hervor, dass das Verhältnis $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ etwa 1·2 ist; d. h. die wirksame Absorption des Lichtes ist um den Faktor 1·2 bei $\lambda = 365 m\mu$ grösser als bei $\lambda = 436 m\mu$; diese Erhöhung der wirksamen Absorption wird aber eben kompensiert durch die Verringerung der Anzahl eingestrahelter Quanten pro 1 HK, die im Verhältnis $\frac{436}{365}$ erfolgt. Die wirksame Absorption des Lichtes der Wellenlänge $\lambda = 557 m\mu$ ist nach Tabelle 6 nur der 2·3. Teil der Blauabsorption; wegen der vergrösserten Anzahl Quanten pro 1 HK ist ausserdem noch mit $\frac{557}{436}$ zu multiplizieren. Das Verhältnis der wirksamen Absorption des Lichtes durch Brom in Tetrachlorkohlenstoff ist also

$$uv = 2\cdot76 \quad bl = 2\cdot3 \quad gr = 1$$

(während das Verhältnis $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ beibehalten bleibt, wenn die Esterkonzentration gesenkt wird, ändert sich das Verhältnis $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_{gr}}$ in diesem Fall beträchtlich). Dass die Verschiedenheiten der Quantenausbeuten bei den untersuchten Wellenlängen eingestrahlt Lichtes tatsächlich nur durch die Verschiedenheit der wirksamen Absorption des Lichtes bedingt ist, geht aus der Fig. 5 hervor, die aus Fig. 4 abgeleitet ist. In Fig. 5 sind in der Abszisse Temperaturen zwischen 7° und 30° , in der Ordinate die Verhältniszahlen $\frac{\varphi_{0r}}{\varphi_{07^\circ}}$ und zwar ist für jede Farbe für sich der Wert φ_0 des 7° -Versuches = 1 gesetzt. Wir erkennen aus Fig. 5, dass bei allen drei untersuchten Farben die Umlagerung den gleichen Gang des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur aufweist. Diese Übereinstimmung ist selbstverständlich, wenn wir annehmen, dass die Folgereaktionen nach der Aufspaltung des Brommoleküls in allen Fällen die gleichen sind; es ist höchst unwahrscheinlich, dass verschiedene Sekundärprozesse im ganzen nicht nur den gleichen Temperaturkoeffizienten, sondern auch den gleichen Gang des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur aufweisen. Wir verlegen also die Verschiedenheit der Quantenausbeute bei verschiedenen Wellenlängen eingestrahlt Lichtes in die für jede Wellenlänge verschiedene Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Primäreffekts, d. h. die Aufspaltung der Brommoleküle in Bromatome, während wir die Gleichheit des Temperaturkoeffizienten der Umlagerung dem bei allen Wellenlängen eingestrahlt Lichtes gleichen Ablauf der Sekundärreaktionen, d. h. der Zwischenverbindungs- und Radikalbildung und der Radikal- und Bromatomvernichtung, zuschreiben.

a) Primäreffekt und Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes. —
Schwarmbildung.

Nach FRANCK¹⁾ genügt die Energie eines Quants von $\lambda = 510.7 \text{ m}\mu$, um ein Brommolekül in seine Atome aufzuspalten. Licht von der Wellenlänge $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ und $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ müsste also den gleichen Wirkungsgrad besitzen. Dies ist nicht der Fall: Licht von der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ ist um den Faktor 1.2 wirksamer als blaues Licht $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. Überschreitet λ den Wert $510 \text{ m}\mu$, so ist zur Aufspaltung des Br_2 -Moleküls ausserdem ein günstiger thermischer Stoss notwendig. Nun

¹⁾ Z. physikal. Chem. 120, 144. 1926.

beobachten wir in Tabelle 5 die auffallende Tatsache, dass die Werte $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ 65·8 Molproz. temperaturunabhängig, die Werte $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ 7·2 Molproz. aber temperaturabhängig sind, und ferner, dass der der Theorie nach unzulässige Faktor 1·2 bei den Werten $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ vorhanden ist. Es liegt nahe, zu vermuten, dass sich das Brom in unserem Reaktionsgemisch nicht wie eine reine Bromlösung in einem indifferenten Lösungsmittel verhält, sondern durch eine der Gemischkomponenten beeinflusst wird.

Dazu berechtigt uns zunächst ein schon von WACHHOLTZ ausgeführter Versuch: setzen wir zu einer Jod- CCl_4 -Lösung einige Tropfen Maleinester, so ändert sich die violette Farbe der Jodlösung nach rot. Da der entsprechende Handversuch mit Brom nicht ausführbar ist, untersuchten wir im Spektralphotometer nach KÖNIG und MARTENS die Abhängigkeit der Extinktion des Lichtes durch Brom von der Zusammensetzung der Mischung von Methylester und diese Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messungen wurden bei Licht von der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ausgeführt. In Tabelle 10 sind einige der Versuche zusammengestellt; als Mass der Extinktionsänderung ist direkt die Differenz der abgelesenen Drehung von der Nullstellung in Grad angegeben, da innerhalb der kleinen Drehungsänderungen, die in Frage kommen, die Drehungsänderungen den Bromtiteränderungen proportional sind. Aus I (ohne Ester) sehen wir, dass die Extinktion in der reinen CCl_4 -Bromlösung durch die Temperatur nicht beeinflusst wird. Wird M.-Ester zugesetzt, II, bei gleicherhaltener Bromtiter, so wird die Extinktion kleiner, die Lösung verarmt gewissermassen an Brom. 10 Volumprozent M.-Ester entziehen bei 12° sozusagen 30 % des Broms der Mitwirkung an der Extinktion des Lichtes. Wird die Temperatur auf 30° erhöht, so sind nur noch 16 % des Broms der Mitwirkung bei der Extinktion des Lichtes entzogen. Aus diesen mehr qualitativen Versuchen erkennen wir; es tritt zwischen Brom und Ester eine Wirkung aufeinander auf, die sich in einer Deformation der Brommoleküls äussert. Der Grad dieser Wirkung ist temperaturabhängig und zwar so, dass bei Erhöhung der Temperatur die Wechselwirkung zwischen Brom und Ester abnimmt.

Tabelle 10. Änderung der Extinktion einer Bromlösung bei Zugabe von Maleinsäuredimethylester.

I ohne Ester			II mit 10 Volumprozent M.-Ester				
$[Br_2]$ 0·01 norm.	Temperatur ° C	Drehung <i>D</i>	$[Br_2]$ 0·01 norm.	Temperatur ° C	Drehung <i>D</i>	Br-Titer mit gleicher Drehung ohne Ester	Scheinbarer Br-Verlust in Proz.
5·6	13·5	24·4	5·7	12·0	17·3	4·0	30
5·3	33·5	24·0	5·3	38·0	19·2	4·5	16
5·3	25·0	23·9	4·9	28·0	17·4	4·1	18
7·0	19·0	27·2					

In Anlehnung an die geläufigen Vorstellungen über Solvation erklären wir diese Erscheinung mit der Annahme, dass in dem Reaktionsgemisch CCl_4 —M.-Ester—Brom Schwarmbildung zwischen Ester und Brom auftritt. Es erhebt sich die Frage: erfolgt die wirksame Absorption des Lichtes vorwiegend durch die an der Schwarmbildung beteiligten oder durch die daran unbeteiligten Brommoleküle? Auf Grund der Versuche im grünen Licht müssen wir schliessen, dass die an der Schwarmbildung nicht beteiligten Brommoleküle für die wirksame Absorption des Lichtes in erster Linie verantwortlich sind. Es weist nämlich das Verhältnis $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ bei 65·8 Molproz. M.-Ester keine Abhängigkeit von der Temperatur auf: wir schliessen daraus, dass bei 6° und 30° die Schwarmbildung praktisch die gleiche ist, d. h. es ist soviel Ester vorhanden, dass alles Brom an der Schwarmbildung beteiligt ist. Hingegen fällt das Verhältnis $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ bei 7·2 Molproz. Ester mit steigender Temperatur, d. h. die Quantenausbeute im grünen Licht steigt rascher mit der Temperatur als die Quantenausbeute im blauen Licht. Da bei dieser geringen Esterkonzentration mit steigender Temperatur immer weniger Brom an der Schwarmbildung beteiligt ist (siehe Tabelle 10), ist zu schliessen, dass die bei grünem Licht rascher als bei blauem Licht steigende Quantenausbeute auf die wirksamere Absorption des grünen Lichtes durch das nicht an der Schwarmbildung beteiligte Brom zu schieben ist. Es ist dabei voranzusetzen, und die Vergleichung der Verhältnisse $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ bei hohen und niederen M.-Esterkonzentrationen geben dazu das Recht, dass beim Einstrahlen von Quanten, die an sich energiereich genug sind, um Brommoleküle zum Zerfall in Atome zu bringen, eine Beeinflussung der Quantenausbeute durch die Schwarmbildung sehr viel schwächer als bei energieärmeren Quanten stattfindet. Bevor dem Phänomen der Schwarmbildung nicht eine eingehende Untersuchung gewidmet wird, bringt diese Erscheinung in quantitative Betrachtungen einen beträchtlichen Unsicherheitsfaktor.

β) Temperaturabhängigkeit der Folgereaktionen.

Die Quantenausbeute φ_0 ist um so grösser, je öfter jedes Bromatom die Zwischenverbindung mit M.-Ester eingeht, bevor es vernichtet wird. Es steht frei, der grösseren Bereitschaft des Esters die

Zwischenverbindung einzugehen, oder der geringeren Bereitschaft des Esters das Radikal zu stabilisieren, die Erhöhung der Quantenausbeute mit steigender Temperatur zuzuschreiben.

4. Die Addition von Brom an M.-Ester und F.-Ester.

a) an M.-Ester.

Die Maleinsäurediäthylesterversuche legten für den Mechanismus der Bromaddition folgende Vorstellung nahe: trifft die Zwischenverbindung während der kurzen Umwandlungszeit auf ein Brommolekül, so entsteht Dibrombernsteinsäureester. Auf solche Weise geht das Estermolekül der Umlagerung und damit dem Teilhaber am Wert der Quantenausbeute φ_0 verloren. Es ist aber zu fordern, dass bei festgelegter Temperatur die Summe der Quantenausbeute der Umlagerung φ_0 und der Addition $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ konstant ist. WACHHOLZ konnte dies zwar wahrscheinlich machen, aber nicht exakt nachweisen, da die Versuchsfehler, mit denen φ_0 behaftet ist, annähernd von der prozentualen Grösse des Wertes $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ sind. Die Untersuchung der Addition von Brom an den Methylester führte zu einem völligen Misserfolg; die unter unkontrollierbaren Bedingungen verlaufenden Nebenreaktionen, die unter Umständen sogar zu einer Bromabsorption führen können, verdecken die Bromaddition so nachdrücklich, dass irgendwelche Gesetzmässigkeiten der Bromaddition an Maleinsäuremethylester nicht zu erkennen sind.

b) an F.-Ester.

Die Versuche über Bromaddition an F.-Ester liefern hingegen reproduzierbare Ergebnisse (siehe S. 221). Theoretisch von Interesse ist, dass der Temperaturkoeffizient der Anlagerung $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ zwischen 10° und 30° C den konstanten Wert 1.6 aufweist, während das Verhältnis $\frac{\alpha_{0.1 \text{ norm.}}}{\alpha_{0.1 \text{ norm.}}}$ zwischen 10° und 30° C vom Wert 2.1 bis 1.9 sinkt. Für die raschere Steigen der Quantenausbeute $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ bei steigender Temperatur im grünen Licht als der im blauen Licht ist wie bei der Umlagerung die Schwarmbildung die Erklärung: mit abnehmender Schwarmbildung nimmt die Wirksamkeit der Absorption des Lichtes zu und das umso mehr, je energieärmer die eingestrahnten Quanten sind. Der Temperaturkoeffizient der Anlagerung, 1.6, wird auch hier der bei steigender Temperatur relativ grösser werdenden Bereitwilligkeit des Esters zur Zwischenverbindungsbildung zugeschrieben. Dass das gleiche Radikal

entsteht, ob die Reaktion mit M.-Ester oder mit F.-Ester ausgeführt wird, ist daraus zu schliessen, dass bei beiden Reaktionen in gleicher Weise die Quantenausbeute doppelt abhängig ist von der Br_2 -Konzentration: 1. wegen der Zusammenstösse der Zwischenverbindung mit Br_2 , 2. wegen der Zusammenstösse des Radikals mit Br_2 .

Zu 1. Aus der Vorstellung, dass die Zwischenverbindung beim Zusammenstoss mit einem Br_2 -Molekül unter Freigabe des Bromatoms das Br_2 -Molekül addiert unter Dibrombernsteinsäureesterbildung führt zu der experimentell bestätigten Beziehung $\alpha \sim [Br_2]$. Die Bedingung $\alpha \sim [Br_2]$ ist jedoch nicht streng erfüllt, vielmehr wächst α etwas schneller aus Gründen der unter 2. behandelten Reaktion.

Zu 2. Die durch Zusammenstoss eines Radikals MBr mit einem Br_2 -Molekül hervorgerufene Erhöhung der Bromatomkonzentration (S. 223, Reaktion VII) und damit Erhöhung von α lässt sich am besten beim Vergleichen der auf die Bromkonzentration 0.1 norm. reduzierten $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ -Werte (S. 222) erfassen. Es ergibt sich für $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ ein Zuwachs von 0.5 % pro ein 0.01 norm. Br_2 , ein Betrag, der dem prozentischen Zuwachs der Quantenausbeute φ_0 (pro ein 0.01 norm. Br_2 0.3 %) so gut entspricht, dass aus dem gleichen Wirkungsgrad der $MBr-Br$ -Stösse auf die theoretisch geforderte Gleichheit der Radikale bei M.-Ester und F.-Ester geschlossen werden darf.

II. Versuche mit H_2O als Lösungsmittel.

1. Ausführung der Versuche.

Es lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 6 % M.-Ester in Wasser; die Versuche in wässriger Lösung finden somit bei Esterkonzentrationen statt, die den kleinsten Esterkonzentrationen der CCl_4 -Versuche entsprechen (kleinste Esterkonzentration in CCl_4 0.03 Mol/Liter, kleinste Esterkonzentration in H_2O 0.01 Mol pro Liter, grösste in H_2O 0.38 Mol/Liter. Der M.-Ester wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie es für die Versuche in CCl_4 -Lösung geschah; die Versuchstechnik (Analysemmethode, Versuchsberechnung) ist die gleiche wie die der Versuche in CCl_4 -Lösung. Alle Versuche wurden im blauen Licht $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ und die meisten bei 20° C angestellt.

2. Ergebnisse der Versuche.

M.-Ester in H_2O liefert eine Quantenausbeute, die mit der Quantenausbeute des M.-Esters in CCl_4 (bei entsprechender Verdünnung) ungefähr gleich ist. Gleiche Mol/Liter M.-Ester geben sowohl in CCl_4 - wie in H_2O -Lösung Quantenausbeuten, die etwa bei dem Wert 50 bis 100 liegen. Während aber bei der CCl_4 -Lösung die Quantenausbeute konstant bleibt, gleichgültig bis zu welchem Gehalt an F.-Ester

umgelagert wird (wenn die Lösung an M.-Ester verarmt, sinkt die Quantenausbeute höchstens), verhält sich die wässrige M.-Esterlösung hier ganz anders: je weiter die Umlagerung getrieben wird, desto mehr steigt die Quantenausbeute φ . In Fig. 10 ist dieses Verhalten dargestellt: als Abszisse sind Prozent Fumarester, als Ordinate φ aufgetragen. Die Kurven verbinden Punkte gleicher Esterkonzentration. Wenn auch die zusammengehörenden Punkte nicht unwesentlich streuen, lässt sich doch erkennen, dass die Quantenausbeute φ um so mehr steigt, je weiter die Reaktion getrieben wird, d. h. bis zu je höheren F.-Estergehalt umgelagert wird. Da der Anstieg um so steiler ist, je konzentrierter die M.-Esterlösung ist, schliessen wir auf das Vor-

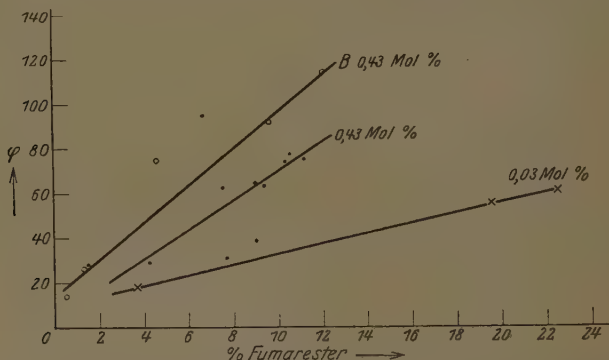


Fig. 10. Abhängigkeit der Umlagerungsreaktion von dem Fumarestergehalt der Lösung.

handensein eines Verdünnungseffekts analog dem Verhalten von M.-Ester in CCl_4 . Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von dem Gehalt des Reaktionsgemisches an F.-Ester macht jedoch das Aufstellen einer Verdünnungskurve schwierig; es ist sehr unsicher, ob Versuche, die bei verschiedenen M.-Esterkonzentrationen angestellt wurden und bei denen wir bis zur gleichen F.-Esterausbeute umlagerten, untereinander vergleichbar sind. Streng vergleichbar sind vermutlich nur Versuche, die bei einer bestimmten M.-Esterkonzentration angestellt bis zu ein und derselben F.-Esterausbeute geführt wurden, bei denen das Ziel der Untersuchung, also die Feststellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Br_2 -Konzentrations- und Lichtintensitätsänderung ist. Um diese Abhängigkeiten sicher zu stellen, sind zu wenig

streng vergleichbare Versuche vorhanden. Da somit Schlussfolgerungen auf den Mechanismus der Umlagerung aus den Versuchen mit wässriger Maleinesterlösung nur mit grossem Vorbehalt zu ziehen sind, sei hier von einer ausführlichen Veröffentlichung der Ergebnisse abgesehen. Eine grosse Reihe von Experimenten, die die Aufklärung der geschilderten Abhängigkeit der Quantenausbeute von dem Grad der Umwandlung bringen sollten, wurde angestellt, ohne dass wir ein eindeutiges Ergebnis erhalten hätten.

Zusammenfassung.

Es wird die photochemische Sensibilisationsreaktion Maleinsäuredimethylester + $Br_2 + h\nu \rightarrow$ Fumarsäuredimethylester untersucht. Die Versuchsergebnisse werden gedeutet unter der Annahme, dass der Mechanismus der Reaktion über die bei der Absorption des Lichtes gebildeten Bromatome läuft. Die von WACHHOLTZ¹⁾ bei der Diskussion seiner Versuche am Maleinsäurediäthylester eingeführten Zwischenstufen der Reaktion: Zwischenverbindung und Radikal, werden in der gleichen Weise benutzt.

Die wesentlichen Ergebnisse sind folgende:

1. Die Quantenausbeute φ_0 der Umlagerung ist abhängig von der Esterkonzentration, der Lichtintensität, der Br_2 -Konzentration, der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes und der Temperatur.

2. Für die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Esterkonzentration und der Lichtintensität lässt sich eine Formel aufstellen, die die Versuchsergebnisse befriedigend wiedergibt; über den physikalischen Inhalt der Formel vermögen wir nichts auszusagen.

3. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes und der Temperatur führt zu Vorstellungen über eine wechselseitige Beeinflussung zwischen Maleinsäuredimethylester und Brom, die als Schwarmbildung bezeichnet wird. Die Schwarmbildung steht in Beziehung zum Primäreffekt.

4. Die Addition von Brom an Maleinsäuredimethylester, die neben der Umlagerung herläuft, lässt sich wegen komplizierter Nebenreaktionen nicht erfassen. Die Bromaddition an Fumarsäuredimethylester lieferte Werte der Quantenausbeute $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ von der Grösse, wie sie nach den Untersuchungen von WACHHOLTZ am Malein- und Fumarsäurediäthylester zu erwarten sind. Die Grösse der Abhängigkeit der

¹⁾ WACHHOLTZ, Diss. Berlin 1927.

Quantenausbeute $\alpha_{0.1 \text{ norm.}}$ von der Br_2 -Konzentration macht die theoretisch zu fordernde Identität der Reaktionszwischenstufen bei der Umlagerung von M.-Ester und der Bromaddition an F.-Ester wahrscheinlich.

5. Wird die Umlagerung in wässriger Lösung statt in Tetrachlorkohlenstofflösung ausgeführt, so ist der Wert der Quantenausbeute der Umlagerung φ von etwa der gleichen Grösse wie in CCl_4 -Lösung; es tritt jedoch ein Steigen der Quantenausbeute φ mit fortschreitender Umlagerung ein.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1925 bis Januar 1927 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. BODENSTEIN meinen Dank dafür auszusprechen, dass ich die Hilfsmittel seines Instituts voll benutzen durfte.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. EGGERT, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, danke ich aufrichtig für die Anregungen und Ratschläge, mit denen er mich unterstützte; ebenso bin ich Herrn Dr. F. WACHHOLTZ für Rat und Hilfe zu Dank verpflichtet.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft stellte uns zur Ausführung der Arbeit in dankenswerter Weise ihre Mittel zur Verfügung.

Über das Verhalten einiger Spektren des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen.

I. Das Wasserstoffspektrum in Schwingungsentladungen und in der Paschenschen Hohlkathode.

Von

Z. Bay und W. Steiner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 28.)

1. Einleitung.

Anlässlich einer Untersuchung über den Einfluss des Reinheitsgrades von Wasserstoff auf das kontinuierliche Wasserstoffspektrum haben wir Wasserstoff in elektrodenlosen Quarz- und Glasrohren durch elektrische Schwingungen angeregt. Die Untersuchung wurde weiter ausgedehnt auf die Anregung des Wasserstoffs durch derartige Schwingungen in Röhren mit Elektroden und schliesslich durch Aufnahmen von gewöhnlichen Wechselstromentladungen und Schwingungsentladungen in der PASCHENSchen Hohlkathode ergänzt. Über die hierbei gemachten spektroskopischen Beobachtungen bezüglich des Auftretens von Balmerserie, Viellinienspektrum und Kontinuum des Wasserstoffs und vor allem über die Intensitätsverteilung im Viellinienspektrum bei den verschiedenen Anregungsbedingungen soll im folgenden berichtet werden.

2. Experimentelles.

a) Schwingungskreis, elektrische Messungen.

Zur Erzeugung der elektrischen Schwingungen benutzten wir einen THOMSONSchen Schwingungskreis. Dieser bestand aus der Löschfunkenstrecke F , der Selbstinduktion L und der variablen Kapazität C . Er wurde mit einem 5000 Volt-Transformator, der mit Wechselstrom von 50 Perioden gespeist wurde, aufgeladen. Die unten näher beschriebenen Leuchtrohre R , die je nach

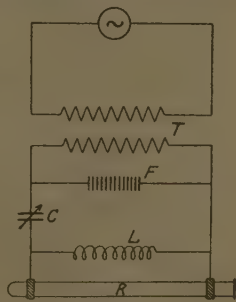


Fig. 1.

den Versuchsbedingungen mit oder ohne Elektroden ausgestattet waren, werden parallel zur Selbstinduktion geschaltet¹⁾).

Die Prüfung der Anordnung mit einem Wellenlängenmesser zeigte, dass sie gedämpfte Schwingungen lieferte. Zu jeder Stellung der als Kapazität dienenden Drehkondensatoren wurde die Wellenlänge gemessen. Sie konnte von 150 bis 2000 m variiert werden.

Zur Erregung einer spektroskopisch besonders interessanten Entladung in Röhren mit Elektroden wurde die Selbstinduktion durch eine sehr viel grössere ersetzt und ebenso die kleinen Kapazitäten durch eine grosse von 40 000 cm. Die Länge der so erhaltenen grossen Wellen wurde nicht näher bestimmt.

Die Spannung wurde durch die Zahl der eingeschalteten Stufen der Löschfunkenstrecke verändert.

Die an den Entladungsrohren liegende Spannung wurde zwischen 500 und 3500 Volt mit einem BRAUNschen Elektrometer, und zwischen 100 und 500 Volt mit einem Thermokreuz, das mit einem grossen Flüssigkeitswiderstand in Serie geschaltet und mit 50 Perioden Wechselstrom geeicht war, gemessen.

Zur Strommessung diente ein Thermokreuz zwischen 0 und 90 Milliamp. und ein Hochspannungshitzdraht-Ampèremeter von 50 bis 500 Milliamp. Beide wurden in den Röhrenstromkreis geschaltet.

Die so gemessenen Werte der effektiven Spannung und Stromstärke sollen nur zu einer ungefähren Orientierung dienen. Genauere Messungen waren durch die Anordnung des Schwingungskreises, vor allem durch das für exakte elektrische Messungen allzu unregelmässige Arbeiten der Funkenstrecke, erschwert und hätten kompliziertere Messanordnungen erfordert. Sie erschienen uns für die Absicht der vorliegenden Arbeit auch nicht erforderlich.

b) Entladungsrohre, Strömungsapparatur.

Für die Entladungen mit Elektroden wurden Geisslerrohre der folgenden Form benutzt (Fig. 2). Das Leuchtrohr *L* besteht aus einem 30 bis 40 cm langen Rohr von 8 mm lichter Weite. Die Elektrodengefässe *G* tragen die oben geschlossenen *Al*-Zylinder von 30 mm Durchmesser und 12 bis 15 cm Höhe als Elektroden *E*. Sie sind so dimensioniert, dass die Elektroden höchstens 1 mm von der Wand abstehen.

¹⁾ Durch diese Art der Schaltung wurde auch bei Entladungsrohren mit Innenelektroden eine Überlagerung durch den gewöhnlichen Wechselstrom so gut wie möglich vermieden.

Dann setzt die Entladung nur im Inneren der Elektroden an. Das Fenster *F* befindet sich im Abstand von 3 cm von der Elektrode, es wird durch eine aufgekittete Quarzscheibe verschlossen.

Die elektrodenlosen Entladungen wurden in Glasröhren, deren lichte Weiten von 8 bis 20 mm variierten, hergestellt. Sie tragen an einem Ende ein aufgekittetes Quarzfenster und zwei Rohransätze zum Durchströmlen des Füllgases. Als Elektroden dienten zwei Aussenbelegungen von Kupferfolie, deren Abstand verändert werden konnte.

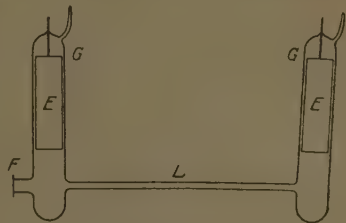


Fig. 2.

Für die Versuche in besonders gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff wurde ein Quarzrohr verwandt.

Die zuletzt benutzte PASCHENSche Hohlkathode entsprach den Angaben von SCHÜLER¹⁾.

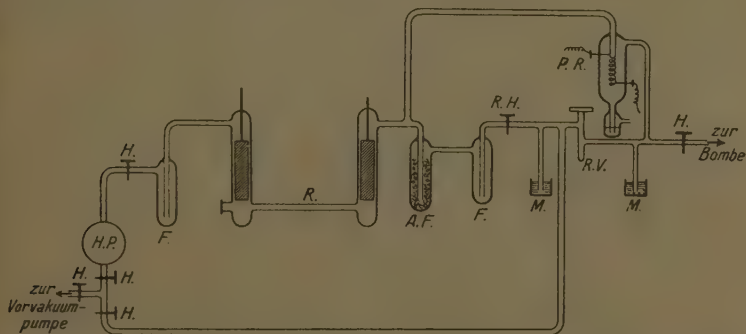


Fig. 3. A. F. Falle mit Absorptionskohle. F. Quecksilberfallen. H. Absperrhähne. H. P. Hochvakuumpumpe. M. Quecksilbermanometer. P. R. Palladiumrohr (elektrisch heizbar). R. Entladungsrohr. R. H. Reduzierhahn. R. V. Reduzierventil.

Der grösste Teil der Versuche wurde in strömenden Gasen ausgeführt. Hierzu wurde eine Strömungsapparatur benutzt, die gestattete die Gase sowohl durchströmen zu lassen, wie auch im Kreise herumzutreiben und auf diese Weise durch zwischengeschaltete Absorptionskohle, die mit flüssiger Luft gekühlt war, zu reinigen (vgl. Fig. 3).

¹⁾ H. SCHÜLER, Physikal. Ztschr. 22, 264. 1921.

3. Versuchsergebnisse.

a) Beschreibung der verschiedenen Entladungsformen.

Die Schwingungsentladungen in elektrodenlosen Glas- und Quarzrohren zeigen in spektroskopischer Hinsicht keine Besonderheiten. Unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen konnte die Stromstärke nur bis maximal zu 150 Milliamp. gesteigert werden. In dem Bereich von einigen Milliampere bis zu 150 Milliamp. war die Veränderung der Stromstärke ohne Einfluss auf das Aussehen der Entladungen. Ebenso erwies es sich als unabhängig von der Wellenlänge der erregenden Schwingung, die von 150 bis 2000 m verändert wurde, ganz in Übereinstimmung mit den Angaben von LAWSON¹⁾. Die Entladung hat ein rosa-violettes Aussehen, sie liefert sehr kräftig das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, ausserdem die Balmerreihe und das Viellinienspektrum, dessen stärkste Linien bei 4634—4632 Å ungefähr von der Intensität von H_γ sind. Rechnet man das Kontinuum zu den Molekülspektren des Wasserstoffs, so kann man die besprochene Schwingungsentladung kurz in der Weise charakterisieren, dass man sagt, sie liefern vorzugsweise das Molekülspektrum des Wasserstoffs. An diesem Aussehen des Spektrums wird nichts wesentliches geändert, wenn man es in besonders getrocknetem Wasserstoff in einem Quarzrohr anregt, das zur Befreiung von Wasserdampf und adsorbierten Gasen 12 Tage bei etwa 500° C im Hochvakuum ausgeheizt wurde²⁾. Daraus folgt, dass das kontinuierliche Spektrum sicher dem Wasserstoff und nicht etwa Verunreinigungen zuzuschreiben ist.

Sehr häufig beobachteten wir geschichtete Entladungen, sie enthielten einfache Schichten von 2 mm Dicke oder auch Doppelschichten von 4 mm, die in der Mitte durch einen rotbraunen Saum getrennt waren. Da unsere Schwingungen gedämpft waren, können wir im Gegensatz zu HIEDEMANN³⁾, der nur bei ungedämpften Schwingungen Schichtung erhielt, mit Sicherheit behaupten, dass der Charakter der Schwingung für das Entstehen von Schichtung nicht von Bedeutung ist. Die genaueren Bedingungen für das Zustandekommen der Schichtungen konnten leider wegen der Inkonstanz unseres Schwingungskreises und der damit verbundenen Schwierigkeit der elektrischen Messungen nicht ermittelt werden. Doch möchten wir nach einigen groben Orientierungsversuchen vermuten, dass die Stromstärke von

1) LAWSON, Philos. Mag. 26, 966. 1913.

2) Z. BAY und W. STEINER, Z. Elektrochem. 1928. S. 657.

3) E. HIEDEMANN, Ann. Phys. 85, 649. 1928.

wesentlichem Einfluss ist und eine optimale Stromstärke existiert, bei der die Schichten besonders schön entwickelt sind. Die Schichten sind sehr empfindlich gegen Kapazitätsänderung des Entladungsrohres, die man z. B. durch Anlegen eines Fingers enthält, andererseits erhielten auf diese Weise scheinbar ungeschichtete Entladungen Schichtungen.

Schwingungsentladungen in Rohren mit Elektroden zeigen ganz die gleichen Phänomene, solange man mit der Stromstärke in dem angegebenen Bereich bleibt. Unter bestimmten Bedingungen, die durch die Eigenschaften des Schwingungskreises verursacht waren, konnten wir dagegen eine Entladung erhalten, die von der gewöhnlichen Wechselstromentladung und den übrigen Schwingungsentladungen ohne und mit Elektroden im Aussehen völlig verschieden war. Der verengte Teil des Geisslerrohres leuchtete mit einer rosa bis ziegelroten Mischfarbe. An den Elektrodengefässen zog sich die Entladung ganz eng auf die Seiten zusammen, an denen das Leuchtrohr sass. Zum freien Raum der Elektrodengefässe hin war die Entladung von weiteren drei Säumen umgeben, die in der Reihenfolge von innen nach aussen purpurrot, blauviolett und blau leuchteten. Die unten näher beschriebene spektroskopische Untersuchung des Leuchtens zeigte eine Verstärkung der Balmerserie und ein sehr starkes Zurückgehen und eine sehr grosse Veränderung des Viellinienspektrums mit Ausnahme einer gelben Gruppe zwischen 5863 und 5761 Å. Diese Veränderung steht in weitgehender Übereinstimmung mit den Veränderungen im Viellinienspektrum, die MERTON und BARRAT¹⁾ einerseits, GEHRCKE und LAU²⁾ andererseits bei Einschaltung einer Kapazität parallel zum Entladungsrohr auffanden. Doch scheint sie bei uns viel ausgeprägter zu sein als bei den genannten Autoren. Das Rohr brannte bei dieser Leuchterscheinung mit der ausserordentlich grossen effektiven Stromstärke von 8 bis 12 Amp. bei der kleinen effektiven Spannung von etwa 100 Volt. Man hat es hier wohl mit einer Art von diskontinuierlicher Entladung zu tun in der Weise, dass für kurze Zeiten hohe Potentiale vorhanden sind, die das Rohr immer wieder erneut zünden. Da die elektrischen Verhältnisse in einer derartigen Entladung sehr unübersichtlich sind, haben wir versucht, den Charakter der Entladung spektroskopisch näher festzulegen, indem wir

¹⁾ T. R. MERTON und S. BARRAT, Phil. Trans. [A] **222**, 369. 1922.

²⁾ E. GEHRCKE und E. LAU, Berl. Ber. 1922. 453. 1923. 242.

mit den gewöhnlichen Wechselstromentladungen in *He* und *A* verglichen. Am auffälligsten war die Veränderung bei *A*. Das in der gewöhnlichen Entladung vorhandene rote Argonspektrum schlug in der Schwingungsentladung in das blaue Spektrum um, ein Zeichen dafür, dass die Schwingungsentladung den Charakter einer Funkenentladung besitzt und neben der hohen Elektronendichte somit auch grosse Elektronenanregungsenergien hat¹⁾. Die Funkenlinien des *He* waren aber in der Schwingungsentladung nicht zu erhalten.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein grosser Anregungsenergien lässt sich aus dem Versuch von GEHRCKE und LAU²⁾ an gebremsten Kathodenstrahlen entnehmen. Sie erhielten bei langsamen Kathodenstrahlen hauptsächlich Kontinuum und Viellinienspektrum und erst mit steigender Kathodenstrahlenenergie ein Zurücktreten dieser beiden Spektren zugunsten der Balmerserie. Man wird also die beschriebene Entladung als Funkenentladung charakterisieren können.

Es entsteht nun die Frage, ob es etwa möglich ist, die verschwindenden bzw. noch erhaltenen Linien des Viellinienspektrums bestimmten Trägern zuzuordnen. Bei dem Charakter der Entladung als Funkenentladung liegt es nahe, die noch erhaltenen Linien mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ionisierten Trägern zuzuordnen. Um dieser Frage noch besser nachgehen zu können, haben wir das Viellinienspektrum in der PASCHENSchen Hohlkathode untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass hier im negativen Glimmlicht die von positiven Trägern emittierten Molekülspektren noch stärker hervortreten. So hat FRERICHS³⁾ vor einiger Zeit eine der PASCHENSchen Hohlkathode ähnliche Lichtquelle mit grossem Erfolg zur Erregung der negativen Sauerstoffbanden benutzt. Ferner sind vorteilhafterweise die elektrischen Verhältnisse in der Hohlkathode nach den Angaben von SCHÜLER⁴⁾ und PASCHEN⁵⁾ gut übersehbar, was gegenüber den unübersichtlichen Verhältnissen in der Schwingungsentladung von grossem Vorteil ist.

Die gewöhnliche Wechselstromentladung in der PASCHENSchen Hohlkathode zeigte, wie unten näher beschrieben, keine Ähnlichkeit mit der obigen Schwingungsentladung, vielmehr blieb hier das Viellinienspektrum weitgehend erhalten. Insbesondere trat die gelbe Gruppe nicht sehr charakteristisch hervor. Doch sind auch deutliche, aber

1) J. FRANCK und P. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen durch Stösse, Berlin 1926, S. 162.

2) GEHRCKE und LAU, loc. cit.

3) R. FRERICHS, Z.

Physik 35, 683. 1926.

4) H. SCHÜLER, loc. cit.

5) F. PASCHEN, Ann. Phys.

71, 142. 1923.

die Veränderung des *He*- und *A*-Spektrums bei dieser Art der Entladungen geringere Abweichungen gegenüber dem Spektrum der einfachen Wechselstromentladung in einem gewöhnlichen Geisslerrohr vorhanden. Erregte man aber die Hohlkathode durch die Schwingungen, so erhielt man ein Spektrum, das die charakteristischen Eigenschaften der oben beschriebenen Schwingungsentladung noch deutlicher aufwies.

Ehe die Intensitätsverteilung etwas mehr im einzelnen geschildert werden soll, sei noch einiges über die gewöhnliche Wechselstromentladung gesagt. Für das Verhalten des Spektrums ist, wie WOOD und GEHRCKE und LAU gezeigt haben, ausser den elektrischen Anregungsbedingungen von hervorragender Bedeutung der Einfluss der Wand, indem er die Atomkonzentration im Rohre sehr wesentlich bestimmt. Eine Vergiftung der Wand durch Wasserdampf oder Sauerstoff verhindert nach WOOD und BONHOEFFER die Vereinigung von Wasserstoffatomen zu Molekülen und begünstigt so das Auftreten der Balmerserie, während nach GEHRCKE und LAU eine Versilberung der Wand, die die Vereinigung der Wasserstoffatome begünstigt, Viellinienspektrum und Kontinuum sehr bevorzugt hervortreten lässt. Dem möchten wir hinzufügen, dass bei hoher Belastung die Glaswand der Rohre durch die Entladung eine Veränderung erleidet, die die Vereinigung der Wasserstoffatome katalysiert. Wir konnten häufig beobachten, dass nicht versilberte Rohre Viellinienspektrum und Kontinuum viel stärker als die Balmerserie emittierten, wenn das Rohr so hoch belastet wurde, dass im Spektrum die *Na*—*D*-Linien und die *Si*-Linien in Erscheinung traten, und zwar behielt das Rohr diese Eigenschaft dauernd bei, was eben auf eine nicht mehr rückgängig zu machende Veränderung der Wand hindeutet.

b) Vergleich der Änderung in der Intensitätsverteilung bei den verschiedenen Entladungsformen und in Abhängigkeit von Druck und Stromstärke.

Im Intensitätsverhältnis der Linien des Viellinienspektrums zeigen sich im ganzen Spektrum deutliche Verschiedenheiten bei den verschiedenen Entladungsbedingungen. Unsere Aufnahmen, die durch im Gang befindliche Aufnahmen an einem grossen Konkavgitter ergänzt werden sollen, gestatten zunächst nur eine Angabe in ganz groben Zügen. Es lässt sich daher vorerst auch nicht im einzelnen genau angeben, in welcher Beziehung unsere Beobachtungen zu denen von

RICHARDSON und TANAKA¹⁾ an verschiedenen Entladungstypen und zu der Analyse des Viellinienspektrums von RICHARDSON²⁾ stehen.

Die Angabe der relativen Intensitätsverteilung ist schwierig, da sich sehr viele Linien mit den Anregungsbedingungen ändern, man ist daher gezwungen, irgendeine Linie willkürlich als Vergleichslinie herauszugreifen. Verhältnismässig unempfindlich gegenüber Änderung bei verschiedenen Versuchsbedingungen scheint das Paar von Doppellinien zu sein, das bei 4634—32 Å liegt. Die folgenden Intensitätsvergleiche, die sich auf verschiedenfarbige Spektralbezirke beziehen, sind daher auf annähernd gleiche Intensität dieser Gruppe in den verschiedenen Aufnahmen bezogen.

a) Einfluss von Druck und Stromstärke auf die gewöhnliche Wechselstrom-entladung.

Um den Vergleich unserer Aufnahmen bei verschiedenen Anregungsbedingungen besser durchführen zu können, haben wir die bereits von verschiedener Seite untersuchte Abhängigkeit der gewöhnlichen Entladung von Druck und Stromstärke noch einmal geprüft und erhielten dabei die folgenden Ergebnisse:

Im Druckbereich von 0.05 bis 7 mm ändert sich das Verhältnis der drei Wasserstoffspektren zueinander in der nachstehenden Weise:

1. Bei 0.05 mm sind die Balmerserie, die bis H_ϵ reicht, und das Viellinienspektrum kräftig entwickelt, das Kontinuum dagegen ist ganz schwach.

2. Bei 1 mm treten Balmerserie (nur bis H_δ) und Viellinienspektrum zurück und das Kontinuum wird schon sehr deutlich.

3. Bei 3 bis 7 mm tritt die Balmerserie (noch bis H_δ) weiter zurück, das Viellinienspektrum wird ebenfalls weiter reduziert, dagegen wird das Kontinuum mit steigendem Druck immer kräftiger.

Die Intensitätsveränderungen innerhalb des Viellinienspektrums stehen in Übereinstimmung mit den Angaben von GEHRCKE und LAU. So konnten wir beobachten, dass die roten und grünen Fulcherbanden mit steigendem Druck geschwächt werden. Während aber in den grünen Fulcherbanden keine erkennbare relative Intensitätsveränderung innerhalb der Gruppe zu beobachten ist, sind in den roten Fulcherbanden die α -Linien (S_1 nach FULCHER) mit steigendem Druck stärker

¹⁾ O. W. RICHARDSON und T. TANAKA, Proc. Royal Soc., London **106**, 640. 1924.

²⁾ O. W. RICHARDSON, Proc. Royal Soc., London **106** bis **116**. 1924 bis 1927.

als die Hauptlinien (S_3), während bei niederem Druck die Hauptlinien stärker sind.

Der Einfluss der Stromstärke ist nicht so charakteristisch. So konnten wir bei ihrer Änderung von 50 bis 500 Milliamp. nur die auch bei Druckerhöhung beschriebene Verstärkung der α -Linien in den roten Fulcherbanden und ausserdem einige Intensitätsveränderung im Blau beobachten.

Zu den vorstehenden Versuchen wurde ein nicht versilbertes Entladungsröhr benutzt, von etwa 1 cm^2 Querschnitt. Seine Röhrwand war durch die Entladung bereits so verändert, dass es die oben beschriebene Fähigkeit besass, Wasserstoffatome katalytisch zu vermindern.

c) Die Änderung der Intensitätsverhältnisse bei den verschiedenen Entladungsformen.

1. Vergleich der gewöhnlichen Entladung in der Hohlkathode und im Geisslerrohr.

Bei annähernd gleicher Intensität der Gruppe 4634—32 Å sind vor allem die roten Fulcherbanden und dann das Gebiet von 6000 bis 5700 Å in der Hohlkathode schwächer als im Geisslerrohr, dagegen ist das gelbgrüne Gebiet von 5700 bis 5600 Å und ein grünes Gebiet in der Umgebung der grünen Fulcherbanden zwischen 5434 und 5303 Å etwas verstärkt. Die Intensitätsverteilung der Linien im einzelnen weist deutliche Veränderungen in allen Spektralbereichen auf, so sind bei der Hohlkathode in den roten Fulcherbanden die α -Linien gegenüber den Hauptlinien etwas verstärkt, in den grünen Fulcherbanden ist die Intensitätsverteilung weitgehend geändert, ebenso in dem Spektralgebiet zwischen H_β und H_γ . Die Balmerreihe erscheint in beiden Röhren etwa gleich stark. H_γ ist etwa von der Stärke der kräftigsten blauen Linien des Viellinienspektrums. Das Kontinuum ist dagegen, wie aus Aufnahmen im Ultraviolett ersichtlich, in der Hohlkathode deutlich geschwächt¹⁾.

2. Vergleich der gewöhnlichen Entladung und der Schwingungsentladung im Geisslerrohr.

In der Schwingungsentladung erscheinen die roten Fulcherbanden, vor allem die langwelligeren bei 6224 und 6327 Å stark geschwächt. Innerhalb der geschwächten Banden treten noch deutlicher als bei

1) Vgl. H. SCHÜLER und K. L. WOLF, Z. Physik 33, 42. 1925.

Druckerhöhung im gewöhnlichen Rohr die α -Linien sehr stark hervor und die Hauptlinien zurück. Sehr verstärkt erscheint eine gelbe Gruppe zwischen 5836 und 5761 Å, die das Aussehen der Schwingungsentladung charakteristisch bestimmt. Die grünen Fulcherbanden und der gesamte grüne Spektralbereich tritt zurück. Im einzelnen fallen auch im blauen Gebiet zwischen 4579 und 4340 Å zahlreiche Linien des Viellinienspektrums aus. Die Balmerreihe tritt in der Schwingungsentladung stark hervor, selbst in Rohren mit Innenversilberung. Es ist überhaupt für diese Entladung charakteristisch, dass bei ihr im Gegensatz zu der gewöhnlichen Entladung, die Beschaffenheit der Wand für das Erscheinen der Balmerreihe nicht von so merklichem Einfluss ist. Das Kontinuum scheint in der Schwingungsentladung etwas schwächer zu sein¹⁾.

3. Vergleich der Schwingungsentladung in der Hohlkathode und im Geisslerrohr.

Es bestehen keine merklichen Unterschiede, die Schwingungsentladung ist nur in ihren charakteristischen Eigenschaften in der Hohlkathode noch etwas verstärkt.

4. Diskussion und weitere Problemstellung.

Von den vorstehend mitgeteilten Beobachtungen erscheint uns in spektroskopischer Hinsicht am interessantesten die merkwürdige Veränderung, die das Viellinienspektrum in der beschriebenen Schwingungsentladung aufweist. Es liegt die Frage nahe, ob die erhaltenen Teile des Viellinienspektrums zu demselben Träger gehören wie die Fulcherbanden, die heute mit grosser Sicherheit dem Molekül zugeschrieben werden, oder ob sie sich etwa einem ionisierten Träger zuordnen lassen. Von den beiden Möglichkeiten, diese Frage zu entscheiden, scheint uns die eine, aus der Theorie die Lage der Linien zu berechnen, bei dem Linienreichtum des Viellinienspektrums vorerst noch nicht möglich. Wir werden daher die andere Entscheidung versuchen, nämlich aus der Gesamtheit der physikalischen Entstehungsbedingungen heraus, Annahmen über den Träger wahrscheinlich zu machen.

Von experimentell fassbaren Bedingungen für das Entstehen verschiedener Spektren in Entladungsrohren sind von entscheidender Bedeutung die Elektronenanregungsenergie und die Elektronendichte. Hierzu tritt als weiterer Faktor bei Molekülen das Verhältnis der

¹⁾ Vgl. MERTON und BARRAT, loc. cit.

Moleküle zu ihren in der Entladung entstehenden Bruchstücken. Dieses ist zwar zunächst auch durch die elektrischen Anregungsbedingungen mitbestimmt, aber gerade beim Wasserstoff noch in hohem Masse, wie oben schon gesagt, von der Beschaffenheit der Wand abhängig, die durch ihre mehr oder weniger gute katalytische Wirkung auf die Vereinigung der Wasserstoffatome deren Konzentration sehr stark beeinflusst. Wir haben uns das Ziel gesteckt, von diesen drei Parametern jeweils einen zu ändern, unter Konstanthaltung der anderen, und dabei zuzusehen, wie sich das Verhältnis der verschiedenen Spektren zueinander und vor allem die Intensitätsverhältnisse innerhalb des Viellinienspektrums verschieben. Es ist dann wenigstens einigermaßen abzuschätzen, in welcher Weise gewisse Teile des Spektrums von bestimmten physikalischen Bedingungen abhängen, und eine Aussage über die zugehörigen Träger mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich. Von dieser Aufgabe ist in der vorstehenden Arbeit nur ein Teil erledigt, insofern die elektrischen Anregungsbedingungen variiert und ihr Einfluss auf das Spektrum untersucht werden konnte. Die gewöhnliche Entladung in der Hohlkathode ist gegenüber dem Geisslerrohr durch hohe Elektronenanregungsenergie ausgezeichnet, denn es gelingt ja in ihr, das *He*-Funkenspektrum zu erhalten, dessen Erregung etwa 78 Volt erfordert. Die Schwingungsentladung besitzt sicherlich auch hohe Anregungsenergien. Aus der Möglichkeit, in ihr einerseits das blaue *A*-Spektrum, dessen Erregung etwa 35 Volt braucht, zu erhalten, das *He*-Funkenspektrum dagegen nicht, und andererseits in der gewöhnlichen Entladung nur das rote *A*-Spektrum (etwa 15 Volt), sind die betrachteten Entladungsformen in bezug auf steigende Anregungsenergien in die Reihenfolge: Geisslerrohr, Schwingungsentladung, Hohlkathode gebracht. Wie aber gerade die gewöhnliche Entladung in der Hohlkathode zeigt, ist für unser Phänomen die Anregungsenergie nicht das Entscheidende, vielmehr scheint die Elektronendichte eine hervorragende Rolle zu spielen. Die Elektronendichte in der Schwingungsentladung ist 10^{12} und ungefähr 100- bis 500mal grösser als bei der gewöhnlichen Entladung.

Um diese Verhältnisse zu verstehen, wird man die Erfahrungen heranziehen, die über den Elektronenstoss an Wasserstoffmolekülen gemacht worden sind. Die neuesten Untersuchungen¹⁾ zeigen, dass

¹⁾ H. KALLMANN und M. BREDIG, Z. Physik **34**, 736. 1925. K. E. DORSCH und H. KALLMANN, Z. Physik **44**, 565. 1927.

mit merklicher Häufigkeit nur die beiden folgenden Prozesse vorkommen:

I. bei 11 Volt: Bildung von H_2' ,

II. bei 16 Volt: Bildung von H_2^+ .

Letzteres kann sekundär weiter reagieren:

a) nach $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$,

oder unter Aufnahme von etwa 1.5 Volt

b) nach $H_2^+ \rightarrow H^+ + H$.

Hierzu tritt als dritte Möglichkeit die Anregung von H_2^+ durch einen Elektronenstoss

c) nach $H_2^+ + e \rightarrow H_2'^+$.

Die drei Reaktionen a, b und c stehen also in Konkurrenz und zwar wird es für das Verhältnis der Reaktionen a zu c auf das Verhältnis der Molekülkonzentration zur Elektronenkonzentration ankommen, da ihr Eintreten davon abhängt, ob ein H_2^+ auf ein H_2 -Molekül oder ein Elektron trifft.

Es lässt sich leicht abschätzen, wie in dieser Beziehung die Verhältnisse in unseren verschiedenen Entladungen liegen. In der gewöhnlichen Entladung ist die Elektronenkonzentration etwa 10^{10} , in der Schwingungsentladung 10^{12} , die H_2 -Konzentration ist in beiden etwa 10^{16} . Nimmt man die freie Weglänge für Elektronen und Moleküle etwa gleich an, und die mittleren Geschwindigkeiten zu 10^8 bzw. 10^4 cm/sec $^{-1}$, so verhalten sich die Stosszahlen bei gleicher Konzentration wie $10^8/10^4$ und es ist mit den obigen Konzentrationen

	Gewöhnliche Entladung	Schwingungsentladung
$\frac{\text{Zahl der Molekülstösse}}{\text{Zahl der Elektronenstösse}}$ wie	$\frac{10^{20}}{10^{18}} = \frac{100}{1}$	$\frac{10^{20}}{10^{20}} = \frac{1}{1}$

In der gewöhnlichen Entladung ist also die Zerstörung von H_2^+ 100mal so gross wie seine Anregung und die darauf folgende Emission des H_2^+ -Spektrums, während in der Schwingungsentladung dagegen Anregung und Emission des H_2^+ -Spektrums ebenso häufig wie die Zerstörung von H_2^+ ist und 100mal grösser wie in der gewöhnlichen Entladung.

Zunächst wird bei höherer Anregungsenergie schon die Reaktion II vor I, also die Bildung von H_2^+ etwas bevorzugt werden. Das ist aber von geringerer Bedeutung. Entscheidend ist vielmehr das weitere Schicksal des H_2^+ . Die vorstehende Überlegung zeigt, dass sich die

Gesamtheit unserer Versuche zusammen mit den allgemein bekannten Tatsachen über die Molekülanregungen am besten verstehen lässt, wenn man annimmt, dass die in der Schwingungsentladung besonders hervortretenden Linien des Viellinienspektrums zum Molekülion des Wasserstoffs gehören, also das Funkenspektrum des Wasserstoffmoleküls sind.

Nach der obigen Überlegung muss die relative Intensität der gelben Gruppe im Verhältnis zum Viellinienspektrum linear mit der Elektronendichte ansteigen. Die absolute Intensität dagegen geht quadratisch mit der Stromdichte, da auch die Entstehung von H_2^+ linear mit der Elektronendichte ansteigt. Dieser Umstand macht das experimentell gefundene starke Hervortreten der gelben Gruppe sehr gut verständlich, wenn man sie als zum H_2^+ -Spektrum gehörig denkt. Wir möchten das aber nur mit aller Vorsicht vermuten und eine ausführlichere Diskussion verschieben, bis wir auch die Abhängigkeit vom dritten Parameter, der Atomkonzentration, untersucht haben. Es besteht ja immerhin die Möglichkeit, dass mit Rücksicht auf die starke Balmerreihe, die Atomkonzentration in der Schwingungsentladung gross ist und das Viellinienspektrum auch in der gewöhnlichen Entladung mit steigender Atomkonzentration immer in der Weise verschwindet, dass die gelbe Gruppe am stärksten erhalten bleibt. Bei der vorgeschlagenen Deutung müsste dagegen die gelbe Gruppe auch bei kleiner Atomkonzentration bevorzugt vertreten sein und mit steigender Atomkonzentration verschwinden.

Wie schon erwähnt, ist die Atomkonzentration nicht unabhängig von den Anregungsbedingungen, sie lässt sich aber doch durch die Beschaffenheit der Wand weitgehend variieren. Vor allem ist es möglich, die Entladungsbedingungen in aktiviertem Wasserstoff, dessen Gehalt an H -Atomen leicht bis zu 90 % zu erhalten ist, zu untersuchen, indem man ihn an Stelle des molekularen Wasserstoffs in das Entladungsrohr einströmen lässt. Dabei kann man die sich einstellende Atomkonzentration nach einer von WREDE¹⁾ angegebenen Methode zur Messung der Atomkonzentration auch im Entladungsrohr messen. Derartige Versuche sind im Gange. Über sie wird zusammen mit den Gitteraufnahmen in einer demnächst folgenden Mitteilung berichtet.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die obige Deutung ganz allgemein für jeden Träger gilt, der durch irgendwelche Reaktionen

1) F. WREDE, Z. Instrumentenkunde 48, 201. 1928.

zerstört werden kann, also nur als Zwischenprodukt auftritt, bei dem also die Zerstörungsreaktion mit der Anregung des Trägers in Konkurrenz steht. Insofern ist natürlich die Zugehörigkeit der erhaltenen Linien des Viellinienspektrums zum H_2^+ auch nicht zwingend, vielmehr sind als Träger auch noch die sicherlich instabilen Gebilde H_3 und H_3^+ möglich. Nach dem allgemeinen Charakter der Entladung erscheint ein ionisierter Träger als einigermaßen wahrscheinlich. Wir möchten daher versuchen, zunächst mit dem einfachsten der möglichen Träger, also dem H_2^+ , auszukommen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Heliumuntersuchungen. III¹⁾.

Über das Verhalten von Helium zu Glas und Palladium und über die Frage der Heliumverbindungen.

Von

Fritz Paneth und Kurt Peters.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 9. 1928.)

Inhalt.

Es werden Versuche mitgeteilt über die Diffusion von Helium durch Glas bei Zimmertemperatur und bei erhöhter Temperatur und über die Möglichkeit, auf diesem Wege Helium von Neon zu trennen. Ferner werden vergleichende Versuche über die Durchlässigkeit von glühendem Palladium für Helium und Wasserstoff und Versuche zur Darstellung von Heliumverbindungen beschrieben.

In Mitteilung I ist erwähnt worden, dass beim Nachweis kleiner Heliummengen alle Teile der Apparatur, welche heiss werden, durch einen wassergekühlten Vakuummantel gegen die Berührung mit der atmosphärischen Luft geschützt werden müssen²⁾. Schon Lo SURDO hat hervorgehoben, dass in der Diffusion von Helium durch heisses Glas eine Erklärungsmöglichkeit für frühere scheinbar positive Versuche zur künstlichen Elementverwandlung liegt³⁾. Es schien uns zur Klarstellung des Einflusses, den diese Fehlerquelle gehabt haben kann, wichtig, über die Grössenordnung des Effekts näheres zu erfahren, um so mehr als PIUTTI und BOGGIO-LERA⁴⁾ ihn für zu gering zur Erklärung scheinbar positiver Ergebnisse hielten. Und wenn bei früheren Versuchen jedenfalls nur das Heisswerden von Glasteilen Helium in störendem Betrag aus der atmosphärischen Luft in die Apparatur

¹⁾ Heliumuntersuchungen. I: Z. physikal. Chem. **134**, 353. 1928. II: Z. physikal. Chem., Abt. B, **1**, 170. 1928. IV: Z. anorgan. Chem. **175**, 383. 1928. V: Z. Elektrochem. **34**, 645. 1928. ²⁾ F. PANETH und K. PETERS, Z. physikal. Chem. **134**,

353, 356. 1928. ³⁾ A. Lo SURDO, Atti R. Accad. Lincei [5], **30**, I, 85. 1921. Wenn Lo SURDO von einer Verarmung an Helium im diffundierten Teil des Neon-Heliumgemisches spricht, muss dies allerdings in das Gegenteil korrigiert werden.

⁴⁾ A. PIUTTI und E. BOGGIO-LERA, Atti R. Accad. Lincei [5], **14**. 1923.

gelangen lassen konnte, so schien bei der gesteigerten Empfindlichkeit unserer Methode doch die Möglichkeit vorhanden, dass auch bei Zimmertemperatur Glas keinen genügenden Schutz gegen den Heliumgehalt der Luft bietet. Um dies zu entscheiden, haben wir folgende Versuche angestellt.

I. Über die Diffusion von Helium durch Glas bei Zimmertemperatur.

Zwei gewöhnliche Reagenzgläser von 0.4 bis 0.5 mm Wandstärke wurden mit reinem Heliumgas von 350 mm Druck gefüllt, zugeschmolzen und in vollständig evakuierten Glasgefäßen aufbewahrt. Durch Ansetzen an unsere Universalapparatur konnte nach entsprechenden Zeitabschnitten geprüft werden, ob Helium in dieses Vakuum eingedrungen ist. Nach 4 Tagen waren noch nicht 10^{-10} cm^3 wahrnehmbar. Nach 6 Monaten aber fanden wir in zwei Parallelversuchen Mengen von 10^{-6} cm^3 Helium. Da die Oberfläche der heliumgefüllten Röhren rund 30 cm^2 betrug, ist demnach pro Quadratcentimeter und Stunde eine Menge von 10^{-11} cm^3 Helium durch das Glas der Reagenzröhren hindurchgegangen¹⁾.

Dieser Versuch beweist, dass Glas auch bei Zimmertemperatur keinen Schutz gegen Heliumgas von $\frac{1}{2}$ Atm. Druck bietet. Ob auch der geringe Heliumgehalt der atmosphärischen Luft (Partialdruck des Heliums $5 \cdot 10^{-6}$ Atm.) schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Gefahr für empfindliche Versuche bilden kann, musste erst eigens geprüft werden.

Wir haben darum einen 3 Liter-Kolben (Oberfläche 1300 cm^2 , Dicke des Glases zwischen 0.5 und 1 mm) nach mehrmaligem Evakuieren und Ausspülen mit Wasserstoff mit einem Glashahn verschlossen; da wir (siehe weiter unten) beobachtet hatten, dass im Glas gelöstes Helium leichter als im Vakuum in einer Atmosphäre von Wasserstoff ausgespült wird, haben wir den Kolben mit 10 mm Wasserstoff gefüllt gelassen. Nach 15 Tagen wurde der Gasinhalt analysiert und weniger als 10^{-10} cm^3 Neon-Helium gefunden. Dies zeigt, dass aus der atmosphärischen Luft durch 1 cm^2 Glas von rund 1 mm Dicke pro Stunde weniger als 10^{-16} cm^3 Helium eindringt. Nach dem Ergebnis der oben beschriebenen Versuche mit heliumgefüllten Röhren wäre zu erwarten

¹⁾ Dass nach 4 Tagen noch kein Helium im äusseren Gefäß zu beobachten war, hat jedenfalls seinen Grund darin, dass eine gewisse Zeit nötig ist, ehe die ersten Anteile des Heliums die Glaswand passiert haben.

gewesen, dass dieser Wert gerade schon erreicht wird; dass wir tatsächlich bei den 15 Tage dauernden Versuchen mit dem 3 Liter-Kolben schon hart an der Grenze gewesen sein müssen, wo das diffundierte Helium bemerkbar wird, macht auch folgender Versuch wahrscheinlich. Ein Hartglasrohr mit einer Oberfläche von 150 cm^2 und etwa 0.5 mm Wandstärke wurde 15 Monate evakuiert stehen gelassen und dann sein Gasinhalt untersucht; es fanden sich 10^{-9} cm^3 Neon-Helium mit deutlicher Heliumanreicherung; daraus berechnet sich eine Diffusionsgeschwindigkeit des Heliums von 10^{-15} cm^3 pro Stunde und Quadratcentimeter Oberfläche. Dass dieser Wert etwas grösser als der mit dem 3 Liter-Kolben gefundene und darum messbar war, hat seinen Grund gewiss in der verschiedenen Beschaffenheit des Glases. Systematische Versuche über die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit des Heliums von der Zusammensetzung des Glases sind in Angriff genommen, aber noch nicht abgeschlossen.

Für uns hatten die Versuche zunächst nur den praktischen Zweck festzustellen, ob bei Zimmertemperatur unsere Glasapparaturen als dicht gegenüber dem atmosphärischen Helium angesehen werden können. Die Antwort ist bejahend. Bei Versuchen von mehreren Stunden Dauer kann durch die Glasoberfläche der gesamten Apparatur keine Heliummenge eindringen, die mit unseren Hilfsmitteln feststellbar wäre. Zugleich können wir denselben beruhigenden Schluss auch betreffs der Dichtigkeit der Hähne ziehen; wir haben erwähnt, dass der 3 Liter-Glaskolben nicht zugeschmolzen, sondern während der 15 Tage mit einem Glashahn verschlossen war. Die durch diesen Glashahn pro Stunde eingedrungene Heliummenge muss daher geringer gewesen sein als $3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3$ ¹⁾; es ist also klar, dass man bei einem Versuch von mehreren Stunden Dauer durch die Glashähne keinerlei Undichtigkeit zu befürchten hat, wenn diese in tadellosem Zustand sind. Nur die Umstände, die es macht, die Beschaffenheit der Glashähne — namentlich den Zustand ihrer Einfettung — zu kontrollieren, wird es als rätlich erscheinen lassen, ihre Zahl gering zu halten. Doch haben wir mit 15 bis 20 Hähnen noch die empfindlichsten Versuche ausgeführt²⁾.

¹⁾ Vgl. Mitteilung I, S. 365, wo aus einem anderen Versuch auf dieselbe obere Grenze geschlossen worden ist.

²⁾ Es scheint uns nicht überflüssig, die Verlässlichkeit von Glashähnen eigens zu betonen, da man öfters in diesen eine Fehlerquelle der Transmutationsversuche

Bei Versuchen, die nicht in Stunden beendet sind, sondern Wochen und Monate dauern, kann man sich nach dem Ergebnis der oben beschriebenen Versuche nicht mehr darauf verlassen, dass nicht auch bei gewöhnlicher Temperatur eine merkliche Menge Helium aus der atmosphärischen Luft eindringt. Wir haben darum z. B. bei den Versuchen, die Heliumentwicklung aus Salzlösungen festzustellen¹⁾, immer die Vorsicht gebraucht, die zugeschmolzenen Kolben während der ganzen Dauer der Versuche unter Wasser aufzubewahren.

Unabhängig von den hier geschilderten Versuchen kann man auch aus Beobachtungen an radioaktiven Präparaten schliessen, dass bei Zimmertemperatur Glas meist als für Helium undurchlässig angesehen werden kann. In alten Radiumpräparaten kann der Druck des aus der α -Strahlung stammenden Heliums auf 1 Atm. und mehr steigen; trotzdem sind solche Präparate für kürzere Zeit auch „heliumdicht“, wenn sie „emanationsdicht“ sind²⁾. Für längere Zeiten oder für sehr dünne Glasröhrchen darf man sich auf diese Heliumdichtigkeit aber gewiss nicht ohne besondere Untersuchungen verlassen³⁾.

vermutet hat. Aus diesem Grunde hat z. B. TH. R. MERTON eine Apparatur ohne jeden Hahn konstruiert (Proc. Royal Soc., London A 90, 549. 1914). Selbstverständlich müssen die Hähne sehr gut geschliffen sein; wir benutzen gern diese Gelegenheit, um Herrn F. HANFF von der Firma Hanff & Buest dafür zu danken, dass er die für unsere Versuche bestimmten Hähne immer eigens nachgeschliffen hat. Auch das Einfetten der Hähne muss natürlich mit besonderer Sorgfalt geschehen. Übrigens macht sich aber auch ein Mangel am Schliff oder am Einfetten nie durch ein Eindringen von Helium im Überschuss, sondern nur von Neon-Helium im Luftverhältnis geltend. Bei Dichtigkeitsproben, die wir regelmässig während der Arbeitspausen (über das Wochenende oder über die Dauer von Ferien) mit unseren Apparaturen vornahmen, hat sich fast immer die Abwesenheit von Neon-Helium bis zur Grössenordnung 10^{-10} cm³ ergeben; wenn bei einem solchen Versuch Neon und Helium gefunden wurden, waren sie immer im Luftverhältnis vorhanden und bewiesen dadurch, dass eine Undichtigkeit in der Apparatur war; in der Regel lag der Fehler dann am Versagen der Fettschicht eines Hahns — erkennbar an feinen Schlieren — und konnte sofort behoben werden.

¹⁾ Vgl. Heliummitteilungen. II, S. 184. ²⁾ Vgl. den auf S. 181, Anm. 1 in Heliummitteilung II beschriebenen Versuch. ³⁾ Eine empfindlichere spektroskopische Methode hätte gewiss auch bei dem berühmten Versuch von RUTHERFORD und ROYDS (E. RUTHERFORD und TH. ROYDS, Philos. Mag. (6), 17, 281. 1909) eine Heliumdurchlässigkeit des dünnen Glasröhrchens erkennen lassen, aber die Unterschiede in der Grössenordnung zwischen dem Hindurchgehen von Heliumgas und von α -Teilchen wären natürlich bestehen geblieben.

2. Über die Diffusion von Helium durch Glas bei erhöhter Temperatur.

Dass Helium durch erhitztes Glas in sehr merkbarem Betrage diffundiert, ist bereits von verschiedenen Seiten festgestellt worden¹⁾. Wir wiederholten diese Versuche hauptsächlich deshalb, um über die Verschiebung des Verhältnisses Helium zu Neon bei der Diffusion durch heisses Glas näheres zu erfahren; es ergab sich, dass Helium so viel rascher durch Glas diffundiert als Neon, dass man auf diesem Wege aus atmosphärischer Luft praktisch reines Helium erhalten kann.

Sehr einfach kann man dies durch folgenden Versuch zeigen. An gewöhnliche Glühlampen werden Glasröhren angesetzt, um den Gasinhalt untersuchen zu können. Dann werden die Lampen evakuiert und einige Zeit in der gewöhnlichen Weise brennen gelassen. Dabei kann man das Glas der Lampen durch Strahlung leicht auf 200° erhitzen²⁾. Acht evakuierte 200 Watt-Nitralampen von je ungefähr 500 cm³ Fassungsraum, die wir 14 Tage brennen liessen, gaben zusammen 10⁻⁵ cm³ fast neonfreies Helium; daraus berechnet sich, dass das Helium in ihnen nach dieser Zeit bereits rund $\frac{1}{2000}$ des Partialdruckes in Luft erreicht hatte. Aus der sehr geringen Stärke der gelben Neonlinie *D* 5 neben den leuchtenden Heliumlinien liess sich schliessen, dass im Gasgemisch im Innern der Lampe nur etwa 1 % Neon das Helium begleitete. Da in Luft das Verhältnis Neon zu Helium rund 3:1 ist, erkennt man, wie ausserordentlich scharf die Trennung des Heliums von Neon durch heisses Glas ist³⁾.

Die verschiedenen Glassorten sind im Verhalten einander ähnlich. Gewöhnliches Thüringer Glas, Jenaer Geräteglas, Supraxglas und Hartglas geben sämtlich stark angereichertes Helium. (Die verhältnismässig geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Glassorten sollen gelegentlich noch genauer untersucht werden.) Z. B. wurde

¹⁾ A. JAQUEROD und S. PRZEMYSKI, Arch. Sc. Phys. Nat. Genève (4), **34**, 255. 1912. A. LO SURDO, Atti R. Accad. Lincei (5), **30**, I, 85. 1921. E. CARDOSO, Atti R. Accad. Lincei (5), **31**, I, 28. 1922. A. PIUTTI und E. BOGGIO-LERA, Atti R. Accad. Lincei (5), **14**, 1923. G. A. WILLIAMS und J. B. FERGUSON, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2160. 1922.

²⁾ Noch wesentlich stärkere Erhitzung des Glases der Glühlampen kann man sehr einfach so erzielen, dass man die Lampen nicht evakuiert, sondern mit Wasserstoff von geringem Druck gefüllt brennen lässt, so dass zur Wirkung der Wärmestrahlung noch die bekannt gute Wärmeleitung des Wasserstoffs hinzukommt.

³⁾ Man kann sogar daran denken, darauf ein technisches Verfahren zur Neon-Heliumtrennung zu gründen. Siehe D.R.P. 431 507. 1925.

nach 24stündigem Erhitzen eines Hartglasrohres von 0.5 mm Wandstärke auf 300° (Oberfläche des Rohres 25 cm², Inhalt 20 cm³) 10⁻⁶ cm³ praktisch reines Helium gefunden, entsprechend rund $\frac{1}{100}$ des Heliumpartialdruckes in Luft. Hartglasrohre von 1.5 mm Wandstärke und einer Oberfläche von 100 cm² gestatteten bei 500° in 1 Stunde 10⁻⁷ cm³ Helium aus Luft den Durchtritt; ein Rohr von 3 mm Wandstärke und gleicher Oberfläche liess unter sonst gleichen Bedingungen etwa $\frac{1}{10}$ dieser Menge passieren.

Ein evakuierter Mantel aus Glas um das erhitzte Rohr bietet keinen genügenden Schutz gegen das Eindringen von Helium aus der Atmosphäre, da auch er gelegentlich durch Strahlung noch so heiss werden kann, dass leicht merkbare Mengen Helium durch beide Glaswände in die Apparatur eindringen. Bei einem Versuch, bei dem das innere Rohr auf 320° erhitzt und das äussere in einem Abstand von rund 15 mm angebracht war, betrug die ins innere Rohr diffundierte Heliummenge noch etwa 5 % der Menge, die bei einem Parallelversuch ohne Schutzmantel gefunden wurde. Durch Eintauchen des Vakuummantels in kaltes Wasser lässt sich aber die Heliumdiffusion bis zur Grössenordnung 10⁻¹⁰ cm³ glatt vermeiden¹⁾.

Abschliessend wollen wir noch bemerken, dass durch die Feststellung, wie leicht man aus atmosphärischer Luft mittels Diffusion durch heisses Glas reines Helium erhält, eine Beobachtung eine Erklärung finden dürfte, die historisch eine wichtige Rolle gespielt hat; wir meinen die von RAMSAY zuerst im Jahre 1912 mitgeteilte Tatsache, dass er in einer längere Zeit gebrauchten Röntgenröhre Helium festgestellt hat²⁾. Da jede Röntgenröhre beim Betrieb heiss wird, liegt hier derselbe Fall vor wie bei dem von uns oben geschilderten Versuch mit den Glühlampen: Das Helium ist im Innern der Röhre vorhanden als Folge einer Fraktionierung der Luftbestandteile durch

¹⁾ Diese Erfahrung liegt der Konstruktion des Calcium- und Palladiumofens in unseren Universalapparaturen und des Aufschlussofens bei der Untersuchung von Meteoriten zugrunde (siehe Heliumuntersuchungen. I, Z. physikal. Chem. **134**, 356 ff. und V, Z. Elektrochem. **34**, 649). Die Lösung von Eisenmeteoriten und Salzen kann in dem geschilderten Gefäss (siehe Heliumuntersuchungen, V, S. 648) ohne Schutzmantel vorgenommen werden, auch wenn man zur Beschleunigung des Lösens das Lösungsmittel erhitzt; denn wir haben durch einen eigenen Versuch festgestellt, dass auch bei 3stündigem Kochen von Wasser in einem Glaskölbchen bei 100° keine merkliche Menge Helium aus der Atmosphäre eindringt. ²⁾ W. RAMSAY, Nature **89**, 502. 1912. J. Chem. Soc. London **103**, 264. 1913. Siehe auch A. PIUTTI, Atti R. Accad. Lincei (5), **22**, I, 140, 671. 1913.

das heisse Glas. Von RAMSAY und anderen wurden aber bei der Beschreibung dieses Heliumbefundes immer nur die zwei Möglichkeiten diskutiert, dass die Elektronen entweder die Glaswände und Elektroden oder dass sie das in der Röhre befindliche Gas unter Heliumbildung zersetzt haben; und die zahlreichen späteren Versuche über die Heliumbildung in Entladungsröhren¹⁾ sind grossenteils durch diese erste Auffindung von Helium in einer Röntgenröhre veranlasst worden.

3. Über die Trennung von Neon und Helium durch Adsorption an Glas.

Da die Zerlegung eines Gemisches von Neon und Helium in grösserem Massstabe nicht einfach ist — ein unbedingtes Erfordernis hierzu ist flüssiger Wasserstoff²⁾ —, hat es etwas Überraschendes zu sehen, dass Glas nicht nur, wie im vorigen Abschnitt geschildert, bei höherer Temperatur eine Trennung der beiden Gase in kleinem Massstabe ausserordentlich leicht gestattet, sondern dass sogar bei gewöhnlicher Temperatur an jeder Glasoberfläche diese Trennung erfolgt. Folgende sehr einfach anzustellende Beobachtung lässt dies erkennen.

Man füllt ein Rohr mit dem Neon-Heliumgemisch aus Luft, das bei der Luftverflüssigung erhalten wird und in welchem die beiden Gase im „Luftverhältnis“ vertreten sind (Neon:Helium = 3:1). Der Druck betrage einige Hundert Millimeter. Wenn man die Gase nach etwa 1stündigem Verweilen in der Röhre wieder abpumpt und dann das Glas erhitzt, so zeigt der erst beim Erhitzen abgegebene Anteil spektroskopisch ein sehr starkes Überwiegen des Heliums an. Das Helium wird also vom Glas durch Adsorption (oder „Absorption“, oder „Lösung“, es ist hier keine scharfe Trennung zu ziehen) viel stärker gebunden als Neon. Der Unterschied ist so gross, dass man bei fraktioniertem Austreiben des gebundenen Gases durch mehrmals wiederholtes Erhitzen, etwa vom dritten oder vierten Erhitzen an spektralreines Helium erhält. Glasröhren von 50 cm² Oberfläche halten etwa 10⁻⁶ bis 10⁻⁵ cm³ Helium fest.

Diese Beobachtung legte den Verdacht nahe, dass auch aus atmosphärischer Luft Helium in stärkerer Menge als Neon an allen Glasflächen gebunden wird und dass bei nachträglichem Erhitzen auf diese Weise etwas Helium in die Apparatur gelangen kann, welches infolge Neonfreiheit seinen Ursprung aus der Luft nicht sofort verrät. Ver-

¹⁾ Siehe Heliumuntersuchungen, Mitteilung II. ²⁾ Siehe z. B. die Erörterung in dem vorzüglichen Buch von E. RABINOWITSCH, Die Edelgase (ABEGGS Handbuch der anorgan. Chem. IV/3, I. Teil, Hirzel 1928).

suche, die wir darüber anstellten, liessen anfangs diesen Verdacht als unbegründet erscheinen; Glasröhren, die an Luft gelegen hatten, gaben beim Erhitzen im Vakuum so wenig Helium ab, dass der Effekt nicht mit voller Sicherheit festzustellen war¹⁾. Diese Sachlage änderte sich aber, als wir nicht im Vakuum erhitzten, sondern in einer Wasserstoffatmosphäre. Wasserstoff hat eine bemerkenswerte Fähigkeit, Helium aus Glas „auszuspülen“. Unter Benutzung dieser Tatsache lässt sich die fraktionierte Aufnahme von Helium aus der atmosphärischen Luft bei Zimmertemperatur unschwer nachweisen.

Es genügt dazu, dass man Glas, welches durch längeres Erhitzen in Wasserstoff von Helium völlig befreit worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden an Luft liegen lässt; wenn man nun abermals in Wasserstoff erhitzt, wird ein Neon-Heliumgemisch mit sehr starker Heliumanreicherung abgegeben. Wir haben Röhren aus verschiedenen Glassorten (Thüringer Glas, Jenaer Geräteglas und Supraxglas) untersucht; sie hatten 1 mm Wandstärke und etwa 30 cm² Oberfläche. Alle verhielten sich sehr ähnlich. Sie gaben im ganzen etwa 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ cm³ Helium ab mit sehr wenig Neon; wurden sie fraktioniert erhitzt, so konnte beim zweiten Erhitzen eine Menge von etwa 10⁻⁸ cm³ praktisch neonfreien Heliums getrennt aufgefangen werden. An grösseren Glasflächen, z. B. an Glaswolle, lässt sich der Effekt natürlich deutlicher zeigen. Statt durch Erhitzen kann das im Glas gelöste Helium auch durch elektrische Entladungen bei Wasserstofffüllung in Freiheit gesetzt werden, wofür in Mitteilung II Beispiele gebracht worden sind.

In noch stärkerem Masse tritt der Einfluss des Wasserstoffs auf das Freimachen von Helium in einem anderen Material als Glas hervor, nämlich in Asbest²⁾. Dieser enthält, wie wohl alle Mineralien, von Natur etwas Helium³⁾. Eine Probe käuflichen Asbests gab beim Auf-

¹⁾ In einzelnen Fällen ist es allerdings gelungen, durch Erhitzen neuer Glasröhren im Vakuum auf 300° bis zu 10⁻⁸ cm³ Helium auszutreiben. ²⁾ Siehe die Dissertation von P. L. GÜNTHER, Berlin 1928. ³⁾ Herr H. GEHLEN hat im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen das Verhalten verschiedener natürlicher Asbestvorkommen in bezug auf ihre Fähigkeit zur Heliumabgabe untersucht; er fand einen interessanten Unterschied zwischen Hornblendeasbest und Serpentin-asbest. Ersterer gab beim Erhitzen auf 500° zwischen 10⁻⁵ und 10⁻⁴ cm³ Helium pro Gramm Material ab, während der Serpentin-asbest weniger als 10⁻⁸ cm³ Helium in Freiheit setzte. Es sei betont, dass diese Heliummengen durch blosses Erhitzen gefunden wurden, und dass, um den absoluten Gehalt der beiden Asbestarten an Helium vergleichen zu können, noch Aufschlüsse gemacht werden müssen.

schluss mit Natrium-Kaliumcarbonat 10^{-3} cm³ Helium pro Gramm. Beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre von 3 mm Druck wurden 10^{-4} cm³ Helium in Freiheit gesetzt, beim Erhitzen in einer Atmosphäre von 3 mm Sauerstoff dagegen weniger als 10^{-9} cm³.

Wir glauben, dass die Erscheinung des „Ausspülens“ von Helium aus Glas durch gleichzeitig vorhandenen Wasserstoff die Erklärung gibt für manche Versuche, bei denen scheinbar Helium neu entstanden ist. Jedenfalls trifft dies zu für Versuche, die wir selbst angestellt haben und die uns einige Zeit glauben liessen, dass mit Wasserstoff beladenes Palladium Helium in minimalen Spuren entstehen lässt. Der Gang dieser Versuche war folgender. In ein Glasröhrchen, welches auch beim Erhitzen keine Spur von Helium abgab, wurde Palladium gebracht und abwechselnd Wasserstoff und Sauerstoff eingeleitet und wieder abgepumpt. Es zeigte sich, dass, wenn Wasserstoff mit dem Palladium in Berührung gekommen war, beim Erhitzen Spuren von Helium auftraten, wenn aber Sauerstoff, dass dann auch beim Erhitzen nie Helium wahrzunehmen war. Dass das Palladium hier mitwirkte, glaubten wir besonders daraus schliessen zu können, dass inaktives Palladium, welches keinen Wasserstoff absorbierte, auch zu keiner Heliumentstehung Anlass gab. Und da das Palladium selber beim Lösen keine Spur Helium abgab, schien hier tatsächlich Neuentstehung von Helium in winzigen Beträgen vorzuliegen. Die nähere Untersuchung dieser Beobachtungen hat aber gezeigt, dass der Mechanismus folgender ist: Wenn das Palladium aktiv ist und Wasserstoff absorbiert, dann wird beim nachträglichen Erhitzen Helium aus den Glasröhren (die ohne Wasserstoff völlig heliumfrei scheinen) abgegeben; wenn das Palladium aber inaktiv ist, oder statt Wasserstoff Sauerstoff verwendet wird, bleibt das Helium im Glas gebunden.

Dieselbe Erscheinung des Auftretens von Helium bei Gegenwart von aktivem Palladium zeigt sich in noch stärkerem Masse, wenn das Palladium in Form von Palladiumasbest verwendet wird. Der im Palladium gebundene Wasserstoff setzt beim Erhitzen aus dem Asbest Helium in Freiheit, welches in Gegenwart von Sauerstoff oder im Vakuum auch bei starkem Erhitzen nicht entweicht.

Die einzigen Versuche also, die während unserer Nachprüfung der in der Literatur beschriebenen Heliumsynthesen einen positiven Effekt zu geben schienen, beruhten auf dem Ausspülen des Heliums durch Wasserstoff aus Glas oder Asbest. Nachdem auch diese Fehlerquelle

erkannt und ausgeschaltet war, verliefen alle Versuche bis hinunter zur Empfindlichkeitsgrenze von 10^{-10} cm^3 Helium vollkommen negativ¹⁾.

4. Über das Verhalten von Helium gegen Palladium.

Die Eigenschaft, durch heisses Glas zu diffundieren, teilt das Helium mit dem Wasserstoff. Wasserstoff hat ausserdem bekanntlich die Fähigkeit, heisses Palladium — wie auch in geringer Menge andere heisse Metalle — zu durchdringen. Es schien von Interesse, die Frage zu prüfen, ob auch Helium diese Fähigkeit in nachweisbarem Grade besitzt. Dass keine grobe Durchlässigkeit von heissem Palladium für Helium vorhanden ist, haben schon RAMSAY und TRAVERS bewiesen²⁾, und diese Ansicht wurde, nach gelegentlich geäusserten Zweifeln³⁾, von DORN⁴⁾ bestätigt. Immerhin glaubten wir, diese Versuche mit erhöhter Genauigkeit wiederholen zu sollen.

In einer Versuchsanordnung, ähnlich wie Fig. 2 in Heliumuntersuchungen I, S. 360, haben wir eine Palladiumkapillare $1\frac{1}{2}$ Stunden auf helle Rotglut erhitzt, während sie aussen von einer Atmosphäre reinen Heliums von 80 mm Druck umgeben war. (Das Helium war aus Monazitsand durch Erhitzen auf 900° hergestellt und durch Überleiten über heisses Kupferoxyd und mit flüssiger Luft gekühlte Kohle gereinigt.) Der Innenraum der Kapillare stand mit unserer Universalapparatur in Verbindung. Bei der Untersuchung der im Innern befindlichen Gase ergab sich, dass die durchgegangene Heliummenge jedenfalls 10^{-10} cm^3 noch nicht erreicht hatte.

Eine wie scharfe Trennung des Heliums von Wasserstoff man auf diese Weise durchführen kann, zeigte sich besonders in folgendem Versuche. Wir setzen dem Helium im Aussenraum 700 cm^3 Wasserstoff zu (wodurch der Partialdruck des Wasserstoffs rund 600 mm erreichte, neben einem Partialdruck des Heliums von 80 mm). Hierauf wurde die Palladiumkapillare wieder auf Rotglut erhitzt; der Wasserstoff diffundierte dabei durch das Palladium in unsere Universalapparatur und wurde hier in dem Unterwassercalciumofen (in der Fig. 1 der Mitteilung I mit 11 bezeichnet) gebunden. Während des 2 Stunden 20 Minuten dauernden Glühens der Palladiumkapillare wurde so der Wasserstoff fast quantitativ aus dem Kolben, der die Palladiumkapillare umgab, ausgesaugt. Nach Verbrennung der vom Calciumofen

¹⁾ Vgl. Heliumuntersuchungen. II, S. 191. ²⁾ W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS, Proc. Royal Soc., London 61, 267. 1897. ³⁾ A. JAQUEROD u. F. L. PERROT, Arch. Sc. Phys. Nat. Genève (4), 20, 454. 1905. ⁴⁾ E. DORN, Physikal. Ztschr. 7, 312. 1906.

nicht gebundenen letzten Reste Wasserstoff in dem Palladiumofen (10 in Fig. 1 der Mitteilung I) zeigte sich, dass keine nachweisbare Menge, sicher weniger als 10^{-9} cm³ Helium, durch das Palladium hindurchgegangen war, während dieses gleichzeitig von 700 cm³ Wasserstoff, also der 10^{12} -fachen Menge, passiert worden ist. Die bekannte Methode, Wasserstoff durch Palladium von Sauerstoff und anderen aktiven Gasen zu trennen, kann demnach in aller Strenge auch zur Trennung des Wasserstoffs von Helium verwendet werden.

Bei dieser völligen Unfähigkeit des Palladiums, Helium diffundieren zu lassen, war von vornherein anzunehmen, dass es auch keine Fähigkeit besitzen würde, Helium in merklichem Masse zu adsorbieren oder zu lösen¹⁾. Tatsächlich zeigte sich, dass Palladium aus einem Gemisch von Neon und Helium das Helium nicht im geringsten stärker zu binden vermag als das Neon, ein Verhalten, das in völligem Gegensatz steht zu dem oben beschriebenen von Glas. Wir haben dies besonders scharf in der Weise bewiesen, dass ein Palladiumsalz in einer Atmosphäre von Neon und Helium (im Luftverhältnis) zu Palladiumschwamm zersetzt wurde. Dieser gab nach dem Abpumpen des Neon-Heliums zwar beim Erhitzen zuerst noch 10^{-3} cm³ Edelgas ab; aber Neon und Helium waren hier genau im gleichen Verhältnis vertreten wie in Luft. Bei einem zweiten Erhitzen wurde weder Neon noch Helium in merklicher Menge mehr abgegeben²⁾. Ganz entsprechend enthält auch Palladiummetall, das jahrelang mit der Luft in Berührung war, kein Helium gelöst; wir haben dies dadurch geprüft, dass alte Palladiumreste in Königswasser unter Luftausschluss in der in Mitteilung V, S. 648 beschriebenen Apparatur gelöst wurden. Es war keine Spur Helium festzustellen.

Aus der Tatsache, dass Helium trotz seines kleinen Atomdurchmessers — der ihm offenbar das Diffundieren durch Glas so erleichtert — durch Palladium auch nicht im allergeringsten Betrage hindurchgehen kann, folgt für die Theorie der Diffusion von Wasserstoff durch Palladium, dass es sich hier nicht um ein Diffundieren wegen des kleinen Durchmessers des Wasserstoffatoms handelt, sondern dass hierbei die chemische Natur des Wasserstoffs und seine Neigung, sich mit Palladium zu vereinigen, die ausschlaggebende Rolle spielt.

¹⁾ Dies ist auch experimentell bereits von A. SIEVERTS und E. BERGNER festgestellt worden (Ber. 45, 2576. 1912). ²⁾ Vgl. dagegen oben die Versuche mit Glas. Asbest, der durch starkes Glühen in Wasserstoff heliumfrei gemacht worden ist, adsorbiert aus einem Neon-Heliumgemisch das Helium ebensowenig selektiv wie Palladium.

5. Zur Frage der Heliumverbindungen.

Wenn von Verbindungen des Heliums die Rede ist, so muss unterschieden werden zwischen ausserordentlich kurzlebigen, unter dem Einfluss elektrischer Entladungen sich bildenden und nur mit physikalischen Hilfsmitteln nachweisbaren Molekülen und chemischen Verbindungen im gewöhnlichen Sinn. Zu der ersteren Gruppe gehören die mit Sicherheit aus dem Heliumbandenspektrum zu erschliessenden Moleküle He_2 und die im Massenspektrum erscheinenden Verbindungen zwischen Helium und Wasserstoff HeH^+ und HeH_2^+ , deren Lebensdauer praktisch nur von der Grössenordnung 10^{-8} Sekunden ist. Viel weniger gut bezeugt ist bisher die Existenz von Vertretern der zweiten Gruppe von Heliumverbindungen. MANLEY¹⁾ hat über zwei gasförmige Quecksilberhelide von der Zusammensetzung $HgHe$ und $HgHe_{10}$ berichtet; die Versuche, aus denen er seine Schlüsse zieht, können aber wohl noch nicht als völlig beweisend angesehen werden. Genauere Mitteilungen über eine beständige Heliumverbindung hat BOOMER gemacht; er fand zunächst Anhaltspunkte für die Bildung fester Verbindungen von Helium mit Quecksilber, Jod, Schwefel und Phosphor²⁾; am eingehendsten untersucht wurde aber später³⁾ eine Verbindung von Helium und Wolfram der Formel WHe_2 . Diese ist nach BOOMER in dem schwarzen Niederschlag enthalten, der sich beim elektrischen Zerstäuben von Wolfram in einer Heliumatmosphäre bildet.

Von vornherein hätte man unter den hypothetischen Heliumverbindungen kaum an eine mit dem chemisch so wenig ausgezeichneten Wolfram gedacht. Wenn gerade diese aber tatsächlich dargestellt worden ist, so darf man wohl daraus schliessen, dass auch eine grössere Reihe anderer Heliumverbindungen existenzfähig sein muss. Nun besteht bei Verbindungen im festen Zustand, wie es z. B. das Wolframhelid ist, eine gewisse Schwierigkeit darin, zu entscheiden, ob tatsächlich eine stöchiometrische Verbindung vorliegt oder nur Okklusion des Heliums durch das zerstäubte Metall; leichter und eindeutiger lässt sich in der Regel der Verbindungscharakter beim Entstehen gasförmiger Reaktionsprodukte beweisen. Da nun Verbindungen des Heliums — soweit man sich heute theoretisch eine Vorstellung von ihnen machen kann — vermutlich dadurch zustande kommen, dass

¹⁾ J. J. MANLEY, Nature **114**, 861. 1924. **115**, 337 u. 947. 1925. **117**, 587. 1926. Philos. Mag. (6), **4**, 699. 1927. Siehe dagegen S. C. LIND und D. C. BARDWELL, Science **61**, 344. 1925. ²⁾ E. H. BOOMER, Nature **115**, 16. 1925. ³⁾ E. H. BOOMER, Proc. Royal Soc., London A **109**, 198. 1925.

das Helium in einem angeregten, wasserstoffähnlichen Zustand reagiert, so ist es vielleicht nicht zu kühn, anzunehmen, dass je nach der Natur des Verbindungsteilnehmers feste oder flüchtige Helide sich bilden. ebenso wie es feste und gasförmige Hydride gibt. Wir haben darum den Versuch gemacht, ob Helium, ebenso wie Wasserstoff, flüchtige Verbindungen mit Elementen zu geben vermag, die im natürlichen System ein bis vier Stellen vor einem Edelgas stehen.

Zur Darstellung der flüchtigen Hydride ist eine bestimmte Methode allgemein anwendbar, nämlich die Zerstäubung des betreffenden Elements durch elektrische Entladungen in einer Wasserstoffatmosphäre unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen als Katalysator¹⁾. Da bei den Heliumverbindungen auf Grund sowohl der erwähnten theo-

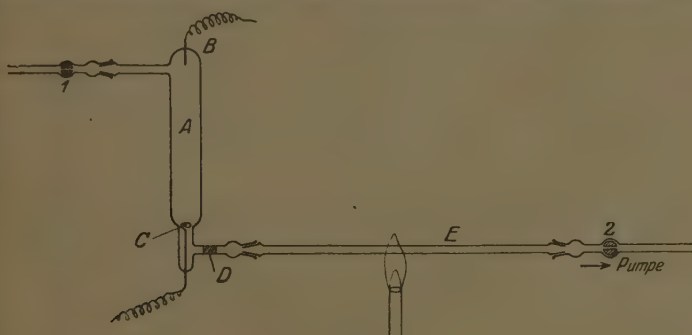


Fig. 1.

retischen Überlegungen wie der Versuche von MANLEY und BOOMER gerade elektrische Anregung der Atome eine Vorbedingung sein dürfte, schien sich diese Methode zur Prüfung auf die Existenz von gasförmigen Heliumverbindungen besonders zu empfehlen. Wir haben folgende Versuche ausgeführt (siehe Fig. 1).

Durch die mit den Platinelektroden B und C versehene Entladungsröhre A wurde in langsamem Strom Helium unter vermindertem Druck durchgeleitet; Strömungsgeschwindigkeit sowie Druck konnte durch entsprechende Änderung in der Stellung der Glashähne 1 und 2 bei den einzelnen Versuchen variiert werden. Auf die scheibenförmige, aus Platindraht gebildete Elektrode C wurde das zu untersuchende Element in grob gepulvertem Zustand aufgetragen, und bei

¹⁾ F. PANETH, M. MATTHIES und E. SCHMIDT-HEBBEL, Ber. 55, 775. 1922.

einzelnen Versuchen ausserdem als Katalysator ein Stückchen Kautschuk¹⁾. Als zu zerstäubende Elemente haben wir verwendet Arsen, Antimon, Blei, Germanium, Selen und Jod. Alle diese Stoffe geben, wenn die Entladung in Wasserstoff vorgenommen wird, sofort deutliche Spiegel in der als MARSHsche Röhre dienenden Quarzröhre *E*, auch wenn durch Einschaltung eines Wattefilters bei *D* dafür Sorge getragen ist, dass kein Staub, sondern nur eine gasförmige Verbindung des betreffenden Elementes in das Quarzrohr gelangen kann. Wenn wir aber statt Wasserstoff Helium verwendeten, traten unter den gleichen Bedingungen gar keine oder nur so extrem schwach sichtbare Spiegel auf, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, sie auf Hydridbildung durch letzte Spuren von Wasserstoff zurückzuführen²⁾.

Wir würden aus unseren Versuchen den Schluss ziehen, dass keine flüchtigen Verbindungen von Helium mit den genannten Elementen darstellbar sind, wenn nicht inzwischen eine sehr interessante Arbeit erschienen wäre, die auf anderem Wege die Existenz einer flüchtigen Verbindung von Helium und Wismut zu beweisen scheint. MORRISON³⁾ hat kürzlich mitgeteilt, dass es ihm durch Verwendung einer radioaktiven Methode gelungen ist festzustellen, dass Wismut unter dem Einfluss elektrischer Entladungen in einer Heliumatmosphäre eine flüchtige Verbindung gibt, die nichts anderes als das Wismuthelid sein könne. Die Methode der radioaktiven Indikatoren ist fast immer viel empfindlicher als die üblichen analytisch-chemischen Nachweisverfahren; dies gilt in besonders hohem Masse von der von MORRISON gewählten Anwendungsart, da er kein Elektroskop, sondern einen Szintillationsschirm zum Nachweis der radioaktiven Wismutverbindung verwendet hat. Mit diesem Verfahren ist es bekanntlich sogar möglich, einzelne radioaktive Atome zu erkennen.

Den Widerspruch zwischen den Resultaten von MORRISON und den unseren kann man daher so zu erklären versuchen, dass es ihm möglich gewesen sei, Spuren von Heliumverbindungen zu entdecken, die zu gering sind, um deutliche Spiegel in der MARSHschen Röhre zu ergeben. Allerdings sollte man erwarten — wenn die oben angenommene Analogie zwischen Heliden und Hydriden zu Recht besteht —,

¹⁾ Siehe Ber. 50, 779. 1922. ²⁾ Das Helium war einer uns von der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft (Oranienburg) in freundlichster Weise zur Verfügung gestellten Bombe entnommen und durch Überleiten über eine lange Schicht heisses Kupferoxyd möglichst weitgehend von Wasserstoff befreit worden. ³⁾ D. M. MORRISON, Nature 120, 224. 1927.

dass die Fähigkeit des Arsens, ein Helid zu bilden, um so viel grösser als die des Wismuts ist, dass wir wenigstens bei Arsen auch mit unserer Methode einen Erfolg hätten sehen sollen. Und es ist auch nicht zu vergessen, dass die ausserordentliche Empfindlichkeit der gewählten radioaktiven Methode gewisse Gefahren in sich birgt; so ist es sicher nicht leicht, das Helium so vollständig von Wasserstoff zu befreien, dass der Rest nicht noch ausreicht, die unwägbare geringe Menge der Thorium-C-Atome, deren Szintillieren beobachtet wurde, in das Hydrid zu verwandeln. Und selbst wenn das eingeleitete Helium genügend wasserstofffrei ist, besteht noch die Gefahr, dass die — elektrodenlose — Entladung aus den Glaswänden Wasserstoff in Freiheit setzt, so dass auch auf diesem Wege an Stelle des gesuchten Helids ein Hydrid entstehen könnte. Um diese Bedenken ganz auszuschliessen, wäre es jedenfalls erwünscht, dass ebenso wie die Existenz des Wismutwasserstoffs zwar durch radioaktive Methoden zuerst festgestellt, dann aber mit gewöhnlichem Wismut verifiziert worden ist, auch die Verbindung des Wismuts mit Helium nicht nur durch die Szintillationsbeobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht, sondern auch noch durch die Darstellung grösserer Mengen endgültig bewiesen würde.

Es sei erwähnt, dass wir auch Versuche darüber angestellt haben, ob Helium unter der Einwirkung von Entladungen sich mit Chlor zu einer gasförmigen Verbindung vereinigt. Hier ist, wegen der Flüchtigkeit des Chlors, eine Untersuchung mittels Spiegelbildung in der MARSHSchen Röhre nicht möglich; wohl aber ist zu erwarten, dass sich eine solche Verbindung aus Helium und Chlor bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensieren lässt; durch nachträgliches Wiederauftauen und Zersetzen in die beiden gasförmigen Bestandteile müsste sich dann das Helium nachweisen lassen. Unsere Versuchsanordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Zwischen den beiden in das U-Rohr eingeschmolzenen Platinelektroden liessen wir eine Glimmentladung

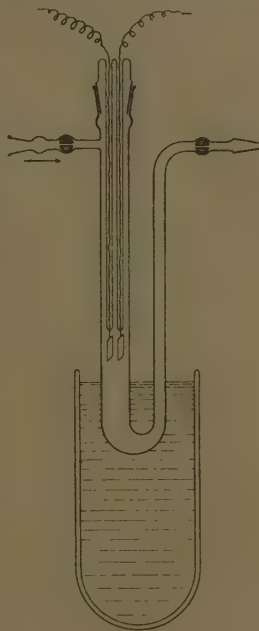


Fig. 2.

übergehen, während gleichzeitig ein Gasstrom, bestehend aus Helium und Chlor in wechselndem Verhältnis, in der angedeuteten Richtung hindurchstrich. Der untere Teil des U-Rohres, unmittelbar unterhalb der Elektroden, tauchte in flüssige Luft, um eine eventuell in der Entladungsbahn gebildete Verbindung möglichst rasch auszufrieren. Nachdem die Entladung einige Zeit in Gang gewesen war, wurde das U-Rohr mit Hilfe der beiden Glashähne verschlossen und an unsere Apparatur zum Heliumnachweis angesetzt; nach völligem Evakuieren des U-Rohres wurde das Kühlbad entfernt und die hypothetische Helium-Chlorverbindung nun durch Erhitzen oder erneute elektrische Entladungen zersetzt und in die Analysenapparatur geleitet. In der Spektralkapillare war stets 10^{-7} bis 10^{-6} cm³ Helium nachweisbar. Kontrollversuche zeigten aber, dass ebenso grosse Heliummengen auch in U-Rohren festgehalten wurden, ohne dass elektrische Entladungen angewendet wurden oder ohne dass dem Helium während der Entladungen Chlor beigemischt war. Das Helium wird demnach nicht in Form einer chemischen Verbindung mit Chlor durch das Kältebad kondensiert, sondern nur durch die oben (in Abschnitt 3) beschriebene, für das Helium so typische Adsorptions- und Lösungswirkung des Glases festgehalten.

Unsere eigenen Versuche, die Existenz von chemischen Verbindungen zwischen Helium und anderen Elementen nachzuweisen, sind also durchaus negativ verlaufen.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, dass Glas auch schon bei Zimmertemperatur in nachweisbarem Grade für Helium durchlässig ist. Wenn das Helium unter $\frac{1}{2}$ Atm. Druck steht, gehen durch 1 cm² Fläche eines Glases von 0.5 mm Wandstärke pro Stunde rund 10^{-11} cm³ Helium hindurch. Die Gefahr, dass das in der Luft enthaltene Helium schon bei Zimmertemperatur in störendem Betrag durch die Glaswandungen einer Vakuumapparatur eindringt, besteht bei dem geringen Partialdruck des Heliums der Atmosphäre nur im Fall sehr lange dauernder und sehr empfindlicher Versuche.

Bei höherer Temperatur steigt die Durchlässigkeit des Glases für Helium sehr bedeutend. Da die Durchlässigkeit für Neon viel geringer bleibt, lässt sich aus atmosphärischer Luft mittels einmaliger Diffusion durch heisses Glas praktisch neonfreies Helium darstellen.

Nicht nur durch Diffusion, sondern auch durch Adsorption bzw.

Lösung ist Glas imstande, aus einem Neon-Heliumgemisch oder aus atmosphärischer Luft das Helium vom Neon zu trennen. In Glas gelöstes Helium lässt sich durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre besser austreiben als durch Erhitzen im Vakuum.

In völligem Gegensatz zu der grossen Durchlässigkeit von heissem Glas für Helium steht die absolute Undurchlässigkeit von rotglühendem Palladium. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Helium und Wasserstoff erfolgt eine scharfe Trennung der beiden Gase; die durch das Palladium hindurchgegangenen Mengen Wasserstoff und Helium verhielten sich in einem Versuch mindestens wie 10^{12} zu 1.

Es wurden Versuche gemacht, analog zu den von anderen Seiten beschriebenen „Heliden“ des Quecksilbers, Jods, Schwefels, Phosphors und Wolframs Verbindungen des Heliums mit Arsen, Antimon, Blei, Germanium, Selen, Jod und Chlor herzustellen. Es wurden keinerlei Anzeichen für die Existenzfähigkeit dieser Helide gefunden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Gewährung von Mitteln für diese Untersuchung ergebenst gedankt.

Elektrolytische Leitfähigkeit von Kristalloberflächen und Lockerionenleitung fester Salze.

Von

O. Blüh und W. Jost.

(Eingegangen am 31. 8. 28.)

Am Beispiel des α -AgJ wird gezeigt, dass das elektrolytische Leitvermögen gut leitender Salze nicht merklich durch Grenzflächen beeinflusst wird. Man muss daraus schliessen, dass die Leitfähigkeit dieser Salze nicht durch innere Grenzflächen bedingt ist.

Nach SMEKAL¹⁾ ist die elektrolytische Stromleitung in festen Salzen durch die Anwesenheit von Lockerstellen, Störungen des idealen Kristallgitters bedingt; im Idealkristall findet nur sehr selten ein Platzwechsel der Bausteine statt.

Die Analyse der empirisch gefundenen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit fester Salze führt zu einer Formel²⁾:

$$\kappa = B \left(N_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + N_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} \right)$$

wobei meistens $E_1 : E_2 \sim 1 : 2 - 2.5$, $N_1 : N_2 \sim 10^{-6}$ ist. B ist proportional der Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungsträger. Die beiden Summanden in der Klammer sind so zu deuten, dass man eine geringe Zahl leicht ablösbarer Ionen hat (Ablösearbeit E_1), die das Glied $N_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}$ liefert, und eine grosse Zahl schwer ablösbarer Ionen (Ablösearbeit E_2), denen der zweite Summand Rechnung trägt. Beide Ionenarten bewegen sich, einmal abgelöst, mit der gleichen Beweglichkeit entlang den Lockerstellen.

Identifiziert man N_2 mit der Zahl der insgesamt vorhandenen Ionen, so sind N_1 -Ionen, das ist etwa der Bruchteil 10^{-6} aller Ionen besonders leicht ablösbar, es sind Lockerionen, wie sie nach SMEKAL die Ionen an inneren Grenzflächen des Kristalls darstellen. Für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im Feld 1 Volt pro Zentimeter errechnet man dann Werte von der Grössenordnung 10^3 cm/Sek., also etwa 10^6 mal grösser als die von Ionen in wässriger Lösung.

1) A. SMEKAL, Physikal. Ztschr. **26**, 707. 1925. Z. Physik **36**, 288. 1926. 45, 869. 1927. 2) A. SMEKAL, Z. techn. Physik **8**, 561. 1927. Wien. Anz. Nr. 8. 1928. Nr. 11. 1928.

In vielen Fällen genügt zur Darstellung der Leitfähigkeit über ein beträchtliches Temperaturgebiet eine eingliedrige Formel; man kann dann fast immer aus dem Zahlenwert der auftretenden Konstanten entscheiden, mit welchem der beiden Glieder man es zu tun hat.

Sind die Lockerionen Ionen an inneren Grenzflächen, den Wänden der Gitterporen des Kristalls, so sollte man einen Einfluss der äusseren Grenzflächen auf die Leitfähigkeit erwarten, und zwar müsste dieser Einfluss stark werden, wenn die Zahl der an äusseren Oberflächen befindlichen Ionen gleich oder grösser ist, als die der, für die Leitfähigkeit in Frage kommenden, Lockerionen, also gleich oder grösser als der Bruchteil 10^{-6} aller Ionen. Man müsste also starke Oberflächeneffekte erwarten, wenn man die Leitfähigkeit von Schichten misst, die weniger als 10^6 Moleküllagen enthalten. Bei 10^3 Gitterebenen müsste die Leitfähigkeit etwa 10^3 fach grösser sein, als man sie aus der dicker Schichten berechnet, sofern man annimmt, dass die sämtlichen Ionen der äusseren Oberfläche als Lockerionen zu rechnen sind. Aber selbst wenn nur wenige Prozent oder Promille der Oberflächenebenen für die Leitfähigkeit in Frage kämen, müsste man noch eine beträchtliche Leitfähigkeitserhöhung beobachten. Diese müsste bei allen Salzen von derselben Grössenordnung sein, sofern man nur ein Temperaturgebiet wählt, in dem Lockerionenleitung vorherrscht, also nur der erste Summand in der Leitfähigkeitsformel in Frage kommt. Man kann daher zur Messung gutleitende und bequem zu handhabende Substanzen aussuchen, bei denen durch Verunreinigungen und die Art der Vorbehandlung das Leitvermögen nahezu unbeeinflusst bleibt. Bei schlechtleitenden Substanzen ist nach den vorliegenden Messungen, die bei polykristallinem Material ein höheres Leitvermögen als bei Einkristallen ergeben¹⁾, durchaus mit einem Oberflächeneffekt zu rechnen, dessen exakte Messung aber experimentell sehr schwierig sein dürfte. Da aber vom Standpunkt der SMEKALSchen Theorie kein qualitativer Unterschied zwischen gutleitenden und schlechtleitenden Verbindungen besteht, so war es von besonderem Interesse, ein extrem gut leitendes Salz zu untersuchen und so zu entscheiden, ob tatsächlich auch bei diesem das Leitvermögen durch innere Grenzflächen hervorgerufen ist. Wir wählten dazu das Jodsilber in der oberhalb 144.6° beständigen α -Modifikation, dessen Überführungszahlen²⁾, Leitfähig-

¹⁾ V. HEVESY, Z. Physik 10, 80. 1922. TAMMANN und VESZI, Z. anorgan. Chem. 150, 355. 1926. PHIPPS, LANSING, COOKE, J. Amer. Chem. Soc. 48, 112. 1926.

²⁾ TUBANDT und LORENZ, Z. physikal. Chem. 87, 513. 1914.

keit¹⁾ und Selbstdiffusion²⁾ von TUBANDT und Mitarbeitern gemessen sind, und in dem nach SMEKAL³⁾ ausschliesslich Lockerionen wandern.

Wir stellten Jodsilberschichten her durch Jodieren von auf Glimmer befindlichen Silberschichten⁴⁾. Bei den Vorversuchen bestanden diese Schichten aus Blattsilber oder chemisch niedergeschlagenem Silber, bei den endgültigen Versuchen waren sie durch Kathodenzerstäubung gewonnen. Zur Messung wurden sie an den Enden zwischen Messingplatten eingeklemmt, unter Zwischenlage von Blattsilber. Das Versuchssystem befand sich in einem Glasrohr, das mit einem Ölbad beheizt wurde und auf Hochvakuum gepumpt werden konnte. Die Messung erfolgte in der WHEATESTONESchen Brückenordnung mit Wechselstrom und Telefon.

Die Dicken der untersuchten Schichten lagen zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ cm; sie wurden durch Wägen bestimmt. In keinem Falle wurde innerhalb der Messgenauigkeit ein Einfluss der Oberfläche auf die Leitfähigkeit erkannt, wie aus der folgenden Tabelle, die die Versuche an den dünnsten Schichten enthält, zu sehen ist. Darin sind neben den gemessenen Widerständen die Werte angegeben, die man berechnet unter der Voraussetzung, dass sämtliche Oberflächenionen Lockerionen sind; ausserdem ist unter Schichtdicke ber. angegeben die Schichtdicke, die man aus dem gemessenen Widerstand und der bekannten Leitfähigkeit dicker Schichten errechnet.

Tabelle.

Temperatur in Grad	Breite der Schicht in Zentimeter	Länge in Zentimeter	Schichtdicke in Zentimeter	Schichtdicke ber. in Zentimeter	$W_{\text{gef.}}$ Ω	$W_{\text{ber.}}$ Ω
180	0.9	1.4	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.32 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^4$	32
175	0.8	1.4	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$0.83 \cdot 10^{-5}$	$14.5 \cdot 10^4$	37
213	1.1	1.4	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^4$	24
223	1.2	1.4	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$0.89 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^4$	22

Dass die berechnete Schichtdicke immer nur etwa zwei Drittel der gemessenen beträgt, ist verständlich, da man durch Inhomogenitäten der Schicht immer den Widerstand etwas zu gross findet; auch ist die Grösse der Schichtdicke mit einem merklichen Fehler behaftet. Aber

¹⁾ TUBANDT, Z. anorgan. Chem. 115, 105. 1921.

²⁾ W. JOST, Diss. Halle

1926. ³⁾ A. SMEKAL, Wien. Anz. Nr. 11. 1928.

⁴⁾ Diese Methode wurde für Leitfähigkeitsmessungen fester Salze zuerst angewandt von BAEDERER, Ann. d. Phys. 22, 749. 1907.

wenn man auch die gemessenen Leitfähigkeiten nur bis auf einen Faktor 2 als sicher annähme, so liesse die Messgenauigkeit trotzdem den Schluss zu, dass nur weniger als 1⁰/₁₀₀ aller Oberflächenionen mit einer den Lockerionen entsprechenden Beweglichkeit wanderungsfähig sind. Der Einwand, den man machen könnte, dass auf äusseren Grenzflächen die Ionenbeweglichkeit durch adsorbierte Gase behindert sei, scheint uns nicht stichhaltig, erstens weil wir unsere Messungen sowohl im Hochvakuum als auch an der Luft ausführten und dabei keinerlei Unterschied im Widerstand der Schichten bemerkten, zweitens weil die Gitterporen ein bis an die äusseren Grenzflächen reichendes, zusammenhängendes System bilden müssten, in welchem mit Sicherheit okkludierte Gase vorhanden sein werden. Dass auf dem Wege über Gitterporen ein Austausch von Gasen aus dem Innern fester Salze mit dem Aussenraum stattfinden kann, muss ja wohl nach den Untersuchungen von O. HAHN¹⁾ über das Emanierungsvermögen angenommen werden.

Mit Sicherheit glauben wir aus unseren Messungen schliessen zu dürfen, dass die Leitfähigkeit des α —AgJ (und damit wohl auch der analogen Verbindungen α —CuJ, α —CuBr, α —Ag₂S, α —Cu₂S und vielleicht noch einiger anderer Salze) nicht an das Vorhandensein von Gitterporen geknüpft ist. Die weitere Frage, ob man sich nun nur unter den Lockerstellen etwas anderes vorzustellen hat als Grenzflächen, oder ob die Leitfähigkeit überhaupt nicht durch Lockerstellen verursacht ist, möchten wir offen lassen. Für die letztere Alternative hatten sich ja früher der eine von uns²⁾ und v. HEVESY³⁾ und RIENAECKER entschieden. Wenn die an den zitierten Stellen vorgebrachten Argumente auch nicht zwingend sind, so spricht doch noch ein weiterer Umstand für diese Auffassung: Die Leitfähigkeit der genannten Salze ist sehr gut reproduzierbar und nahezu unabhängig von kleinen Zusätzen; das ist schwer verständlich, wenn sie durch Lockerstellen bedingt sein soll, deren Ausbildung mehr oder weniger zufällig ist, wäre aber notwendig, wenn eine reversible thermische Auflockerung des Kristallgitters für die Leitfähigkeit verantwortlich wäre, wie das v. HEVESY annahm. Andererseits bringt SMEKAL⁴⁾ wichtige Argumente für einen Lockerstellenmechanismus der Leitfähigkeit des α —AgJ usw. bei.

¹⁾ O. HAHN, Ann. d. Chem. **462**, 174. 1928.

²⁾ W. JOST, Diss. Halle 1926.

³⁾ G. v. HEVESY und W. RIENAECKER, Ann. Phys. **84**, 674. 1927.

⁴⁾ A. SMEKAL, Wien. Anz. Nr. 11. 1928.

Herrn Dr. LAU von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt danken wir dafür, dass er uns seine Apparatur zur Kathodenzerstäubung zur Verfügung stellte.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. BODENSTEIN, der uns die Hilfsmittel des Instituts überliess.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei gedankt dafür, dass sie dem einen von uns die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

„Über Explosionstemperaturen von Gasgemischen bei verschiedenem Druck.“

Von

A. B. Sagulin.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 28.)

In seiner Arbeit „Zur Theorie des Verbrennungsprozesses“ hat SEMENOFF¹⁾ gezeigt, dass bei der Temperatur T ein minimaler Druck P_m des Gemisches vorhanden sein muss, unterhalb dessen eine Selbstzündung unmöglich ist.

Die Verbindung zwischen dem minimalen Druck P_m und der absoluten Temperatur T wurde von ihm durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\lg \frac{P_m}{T} = \frac{A}{T} + B, \quad (1)$$

wo T die absolute Temperatur, A und B gewisse Konstanten sind. Die Grösse B hängt von der Zusammensetzung des Explosionsgemisches, den Gefässdimensionen und der Beimischung eines inerten Gases ab. Die Konstante A darf nicht von den Versuchsbedingungen abhängen und muss eine Grösse sein, welche für den gegebenen Prozess charakteristisch ist.

Die Abhängigkeit der Explosionstemperatur der Gasgemische vom Druck wurde hauptsächlich von DIXON²⁾ und anderen Autoren entdeckt und erforscht, für die Gemische $H_2 + O_2$, $CH_4 + O_2$ und andere. Aus den Ergebnissen von DIXON ist ersichtlich, dass die Explosionstemperatur der Gasgemische ein Maximum bei einem Druck P^* besitzt. Für das Gemisch $H_2 + O_2$ entspricht dieses Maximum dem Druck der Mischung von 1000 mm, für das Gemisch $CH_4 + O_2$ ist $P^* = 200$ mm. Dies widerspricht der Gleichung (1), welche einen ununterbrochenen Anstieg von T mit Verringerung von P_m ergibt. Es muss indessen der Umstand berücksichtigt werden, dass alle Ergebnisse von DIXON betreffs Abhängigkeit P von T einer bestimmten Verzögerung τ zwischen Eintritt des Gases und seiner Explosion zugeschrieben werden. Dieser Verzögerungszeitraum τ ist, wie aus den Ergebnissen von

¹⁾ SEMENOFF, Z. Physik 285, 571. 1928.

²⁾ DIXON, Explosive Reaktion in gaseous Media. Gen.-Diskussion. FARADAY Soc. 1926.

DIXON ersichtlich, bei gegebenem P um so geringer, je höher die Temperatur ist.

Die Gleichung (1) ist nur bei minimalen Werten von Pm bei gegebener T angebracht. Die Werte Pm , die für einen gegebenen Verzögerungszeitraum τ gefunden werden, werden schon nicht mehr minimal sein, und werden sich, je nach der Wahl des Verzögerungszeitabschnitts, verändern. Um die Ergebnisse von DIXON in die Gleichung (1) einzuschliessen, ist es notwendig, dieselben zu einem gewissen maximalen Wert der Verzögerung τ zu extrapolieren.

Auf den Fig. 1 und 2 sind Kurven angeführt, welche auf Grund von DIXONS Ergebnissen gezeichnet worden sind, und welche die Ex-

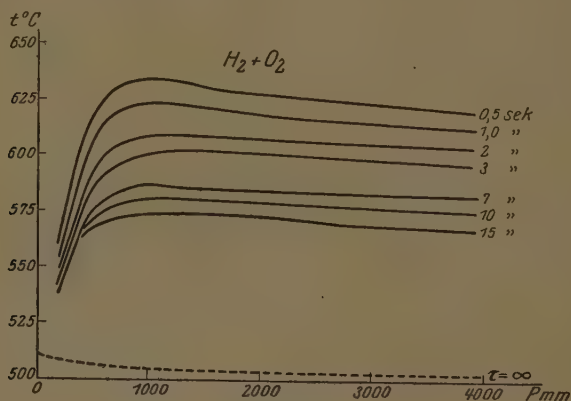


Fig. 1.

plosionstemperatur mit dem Druck des Gemisches bei verschiedenen Werten von τ verbinden.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass bei Zunahme des Zeitabschnitts τ die höchst seltsame Erscheinung des Maximums verschwindet. Bei Methan und Sauerstoff verschwindet es vollständig bei Verzögerungen von mehr als 1 Sekunde. Für die Gemische H_2 und O_2 verwischt es sich allmählich und verschwindet wahrscheinlich erst bei $\tau = \infty$. Leider ist es nicht möglich, DIXONS Ergebnisse bis $\tau = \infty$ exakt zu extrapolieren. Solch eine Extrapolation kann nur annähernd ausgeführt werden. Der annähernde Charakter der dabei erhaltenen Kurven ist durch punktierte Linien dargestellt. Auf diese Weise ist es möglich, einen Anstieg von Pm mit Temperaturverringerung in beiden Fällen

zu konstatieren. Eine quantitative Verifikation der Gleichung (1) auf Grund von DIXONS Ergebnissen ist aber leider nicht möglich. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist daher eine experimentelle Nachprüfung der Gleichung (1).

§ 1. Methode.

Von allen existierenden Methoden zur Bestimmung der Explosionstemperatur wurde von uns die Methode der Einführung des Explosionsgemisches aus einem kühlen in ein heisses, vorher evakuiertes Gefäss gewählt. Diese Methode erzielt: 1. eine ganz bestimmte Zu-

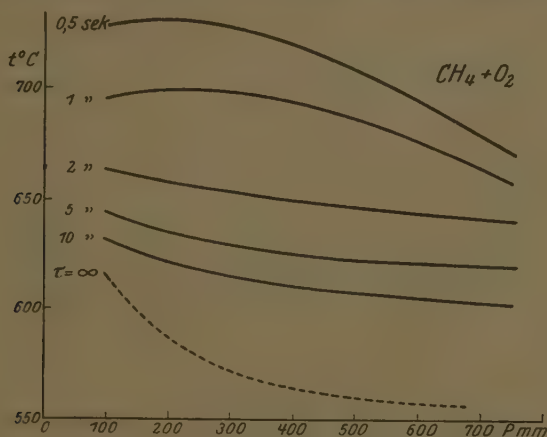


Fig. 2.

sammensetzung und Homogenität des Gasgemisches; 2. eine äusserst rasche Durchwärmung des Gemisches bis zur Temperatur der Wände des Apparats, dank der turbulenten Bewegung bei der Einführung; 3. einen raschen Ausgleich der Drucke in beiden Gefässen, dank dem weiten Hahn. Eine analoge Methode wurde von WHITE und PRICE¹⁾ angewandt. Diese Autoren wiesen darauf hin, dass bei dieser Methode die Explosionsursache die Kompression des Gases beim Anstoss desselben an die Wand des evakuierten Gefässes ist. Diese Erscheinung konnte bei unseren Versuchen nicht festgestellt werden, da die Explosion gewöhnlich mit einer Verzögerung von 1 bis 200 Sekunden

¹⁾ WHITE und PRICE, J. Chem. Soc. London 115, 1462. 1919.

nach Eintritt des Gases stattfindet. Die Autoren weisen ferner darauf hin, dass die Explosionstemperatur von der Eintrittsgeschwindigkeit des Gases ins Gefäss abhängt, und zwar muss die Temperatur zur Explosion um so höher sein, je geringer die Geschwindigkeit ist. Diese Erscheinung ist ebenso auch von uns beobachtet worden. Die Ursache derselben (in Übereinstimmung mit der Meinung obenerwählter Autoren) ist der Umstand, dass der Druck beim Eintritt des Gases ins Gefäss sich allmählich der Grösse P_m nähert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit ständig anwächst, und auf diese Weise der Wert von P_m erhöht wird. Bei Einlass des Gemisches durch eine dünne Kapillare ($d=0.1$ bis 0.2 mm) wird eine Explosion im üblichen Sinne des Worts nicht beobachtet, und die stattgefundenene Entflammung kann man nur nach der nur einen Augenblick dauernden Verzögerung in der Angabe des Manometers beurteilen. Bisweilen kann man dabei eine schwache Explosion beobachten. Die auf diese Weise gefundenen Werte von P_m sind zwei bis dreimal höher als diejenigen, welche bei Einlass durch den Hahn erhalten werden. Trotz einiger Unbequemlichkeiten dieser Methode ist diese letztere vollkommen anwendbar zur Lösung der oben gestellten Aufgabe. Als Beweise dieser Tatsache dienen: 1. eine äusserst günstige Reproduktionsmöglichkeit der Ergebnisse; 2. alle Ergebnisse für verschiedene Mischungen entsprechen der Gleichung (1); 3. die Konstante A hängt nicht von den Versuchsbedingungen ab.

Hinsichtlich der Konstanten B kann festgestellt werden, dass die letztere stark variiert, je nach der Eintrittsgeschwindigkeit, und daher ist es nicht möglich, die Ergebnisse für die Abhängigkeit von P_m im Verhältnis zum Durchmesser des Gefässes als endgültige zu betrachten.

Anordnung.

Im Gefäss C befindet sich ein Explosivgemisch bestimmter Zusammensetzung. Das Gefäss E wird durch einen elektrischen Ofen erwärmt, dessen Temperatur konstant erhalten und die Temperatur des Gefässes durch das Thermoelement T bestimmt wird. Die Gefässe E und D werden mit Ölpumpen nach GAEDE bis zu 0.1 mm ausgepumpt. Darauf werden die Hähne e und g geschlossen, und ins Gefäss D wird ein Gasgemisch eingeführt, bis zu einem gewissen, am Quecksilbermanometer M abgelesenen Druck. Darauf öffneten wir rasch den Hahn g und beobachteten die Explosion im Gefäss E . Auf diese Weise ist es möglich, ganz genau den Druck zu bestimmen, bei welchem

die Explosion stattfindet. Die Beobachtung der Explosion selbst fand in einem dunklen Zimmer statt, jedoch war sie bei einem Druck von 15 bis 20 cm so deutlich wahrnehmbar, dass die Beobachtung auch bei Licht ausgeführt werden kann; bei einem sehr hohen Druck platzt gewöhnlich das Gefäß *D*. Die Feststellung von P_m wird auf die folgende Weise ausgeführt: Nach Fixierung der Temperatur mittels eines Thermoregulators und Pyrometers *V* wird eine Reihe von Versuchen bei verschiedenem Druck *P* des Gemisches ausgeführt, wobei man die Druckgrenzen, in welchen die Explosion stattfindet oder nicht stattfindet, allmählich einander nähert. Auf diese Weise wird der minimale Druck P_m , der gegebenen Temperatur *T* entsprechend, mit einer

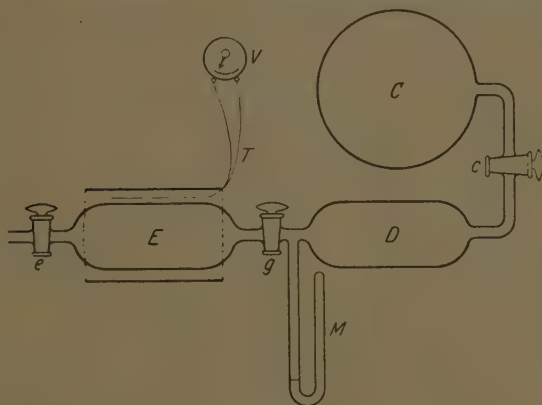


Fig. 3.

Genauigkeit von 1 bis 4 mm festgestellt. Eine der häufigsten Fehlerquellen bei dieser Methode ist folgende seltsame Tatsache: Wenn einmal im Gefäß *E* die erste Explosion zustande kam, so findet die zweite Explosion, trotz vorhergehendem Auspumpen des Gefäßes, bei einem bedeutend geringerem Druck statt als im ersten Fall. Für Gemische von Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff und für Chlormonoxyd macht sich dieser Einfluss wenig bemerkbar, indem er den Explosionspunkt nur um 1 bis 2 cm senkt, bei einem allgemeinen Druck von 40 bis 50 cm. Bei Gemischen jedoch von $CS_2 + O_2$ und $H_2 + Cl_2$ spielt dieser Einfluss eine grosse Rolle, da er den Explosionspunkt bisweilen um 10 bis 20 cm erniedrigt. Dieser Einfluss der vorhergehenden Explosion hält im Falle von $H_2 + Cl_2$ im Laufe von 10 bis 15 Minuten

an, worauf er alsdann verschwindet. Er kann durch Auspumpen des Gefäßes bis zu 10^{-5} bis 10^{-4} mm beseitigt werden, ebenso durch Auspülung des Gefäßes mit Luft oder einem Explosivgemisch, wonach der Druck P_m seine ursprüngliche Höhe wieder erreicht. Interessant ist es zu bemerken, dass diese Erscheinung im Gemisch H_2 und Cl_2 bei Chlorüberschuss, kaum zu beobachten ist, während bei Gemischen mit einem Wasserstoffüberschuss der Explosionsdruck bis auf 20 cm sinkt. Hinsichtlich des Verzögerungsintervalls muss bemerkt werden, dass für Mischungen von Kohlenwasserstoff und CS_2 mit O_2 die Verzögerung eine recht bedeutende ist (von 1 bis 200 Sekunden) für Gemische von $Br_2 \cdot Cl_2 + H_2$ jedoch ist die Verzögerung kaum wahrzunehmen, und die Explosion findet momentan bei Öffnen des Hahns statt.

Ergebnisse.

1. Gemisch $H_2 + Cl_2$. Die Methodik der Messung ist dieselbe wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, nur dass der Versuch bei

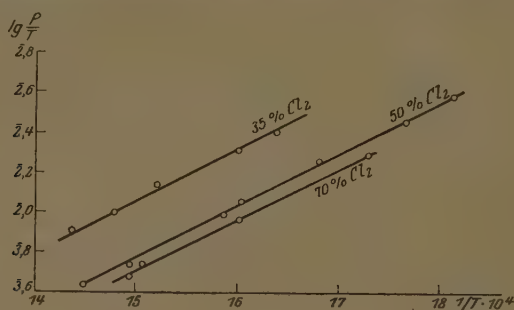


Fig. 4.

roter Beleuchtung ausgeführt wird, wobei zwischen das Gefäß und der Pumpe eine Falle mit flüssiger Luft zwecks Absorption des Chlors und HCl eingefügt wird. Da bei der Reaktion von $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ keine Veränderung des Drucks stattfindet, wird der Druck P_m unmittelbar nach der Explosion gemessen. Bei anderen Gemischen wird der P_m -Druck mit Leichtigkeit aus dem Druck P im Gefäß D und dem Verhältnis der Volumina und Temperatur der Gefäße E und D berechnet.

In Fig. 4 sind die erhaltenen Ergebnisse für die Mischungen H_2 und Cl_2 bei verschiedenem Prozentsatz des Chlorgehalts im Gemisch dargestellt.

Auf den Koordinaten sind $\lg \frac{Pm}{T}$ und $\frac{I}{T}$ dargestellt. Wie ersichtlich, gilt in diesem Falle das Gesetz $\lg \frac{Pm}{T} = \frac{A}{T} + B$, und die Kon-

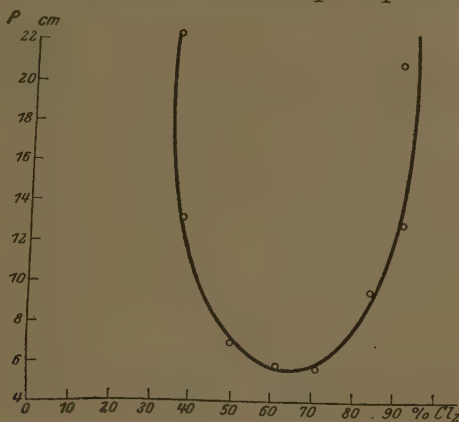


Fig. 5.

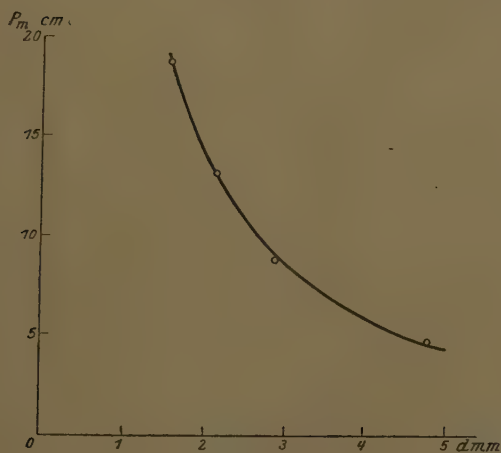


Fig. 6.

stante A hängt nicht von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Der Wert der Konstanten A ist 2600 bis 2900, wenn P in Zentimetern ausgedrückt ist. In Fig. 5 ist die Abhängigkeit des Pm vom Prozent-

satz des Gemischbestandes für die Temperatur $T = 623^\circ$ abs. dargestellt.

Wie ersichtlich, hat Pm einen minimalen Wert für Gemische von 66 % Cl_2 und 34 % H_2 . Die Abhängigkeit von Pm vom Durchmesser d des Gefäßes E ist in Fig. 6 für eine $T = 667^\circ$ wiedergegeben.

Wie zu erwarten war, hängt die Konstante A von den Dimensionen des Gefäßes nicht ab. Die Konstante B variiert stark. Dieses ist durch die Kurven in Fig. 7 dargestellt.

2. Gemisch $H_2 + Br_2$ ¹⁾. Eine Verzögerung der Explosion wird nicht beobachtet. Die Farbe der Flamme ist gelblichgrün und erinnert

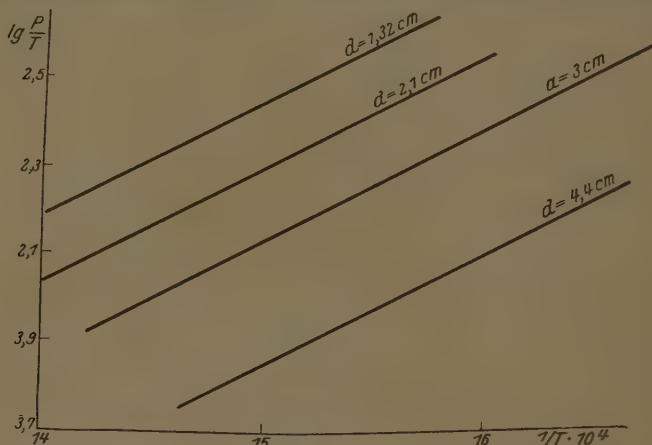


Fig. 7.

an das Temperaturleuchten von Br_2 . In Fig. 8 sind die für die Gemische von 50 % Br_2 und 66 2/3 % Br_2 erhaltenen Kurven dargestellt.

Die Konstante ist A in beiden Fällen ein und dieselbe und zwar $A = 4000$. Die Abhängigkeit des Pm von der Zusammensetzung des Gemisches ist vom selben Typus wie im Falle von $H_2 + Cl_2$. Das Pm -Minimum entspricht dem Gemisch von 60 bis 70 % Br .

3. $CS_2 + O_2$ ²⁾. Die Anordnung ist dieselbe wie in den vorhergehenden Fällen. Das Auspumpen wird durch ein Pumpenaggregat nach LANGMUIR bis zu 10^{-4} bis 10^{-5} vollzogen. Beim Auspumpen des

¹⁾ Versuche mit diesem Gemisch sind von G. RIABININ und PROSKURNIN ausgeführt worden.

²⁾ Versuche mit diesem Gemisch sind von A. KOWALSKY ausgeführt worden.

Gefäßes durch eine Ölpumpe ist es ganz unmöglich, reproduzierbare Resultate zu erhalten, da der Gasrest von der vorhergehenden Explosion einen starken Einfluss auf den P_m -Wert der nächstfolgenden

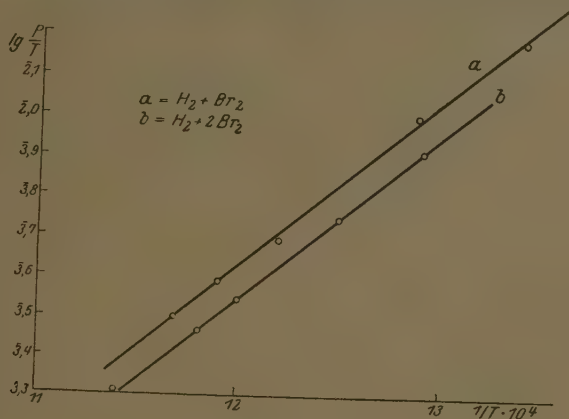


Fig. 8.

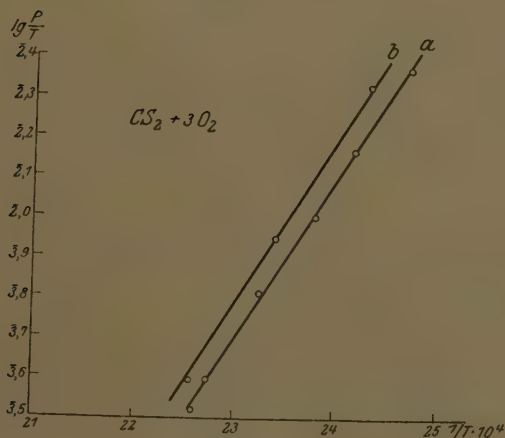


Fig. 9.

Versuche ausübt. Bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen und bei Drucken, die sich P_m nähern, werden bedeutende Verzögerungsintervalle, bis zu 2 bis 3 Minuten, beobachtet. Bei hohen Temperaturen ist die Verzögerung unbedeutend.

Die Explosion oder das Entflammen hat unter diesen Bedingungen den Charakter eines andauernden Glühens, das allmählich anwächst und allmählich auslöscht. Die Dauer des Glühens erreicht 10 bis 15 Sekunden. Dieses Glühen ist im Gefäß *E* konzentriert und geht nicht ins Gefäß *D* über. Die Reaktion findet gewöhnlich unter Abscheidung von Schwefel statt, von welchem sich ein Anflug auf den Wänden des Gefäßes *D* niederschlägt. Ausserdem wurde beobachtet, dass bei $T = 132^\circ \text{C}$ der normale Verlauf der Kurve von $\lg \frac{P}{T}$ gegen $\frac{1}{T}$ stark gestört wird, und es dabei nicht gelang, eine Explosion zu erhalten.

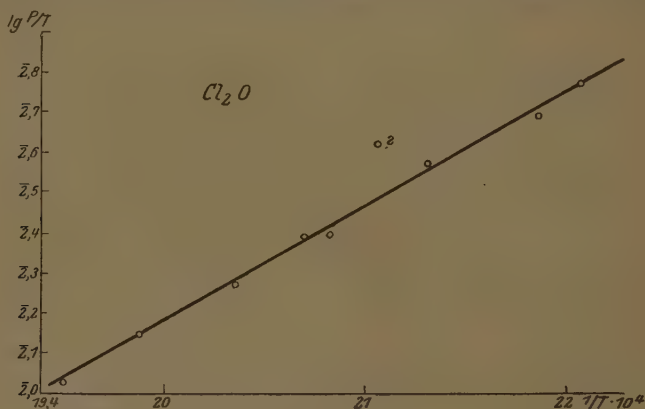


Fig. 10.

In Fig. 9 sind die experimentellen Kurven für das Gemisch $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2$ (Kurve *a*) angeführt. Die Kurve *b* ist dadurch erhalten worden, dass das Gefäß *E* innen mittels Kathodenzerstäubung mit Platin bedeckt war. Dadurch wurde die bisherige Abhängigkeit des P_m von T geändert. Die Explosion wird erschwert, indem die Grösse *B* wächst, aber ohne dass die eventuelle katalytische Wirkung der Wände etwas an der Grösse *A* geändert hätte.

Für diese Reaktion ist $A = 4000$.

4. Cl_2O . Dieser Fall ist der einzige von den von uns untersuchten, der sich auf eine Zerfallsreaktion bezieht. Die Versuchsanordnung ist die übliche. Die Verzögerung tritt zutage und wächst gewöhnlich mit der Senkung der Temperatur an. Der von uns für diesen Fall verwandte Ofen war im höchsten Grade unvollkommen, wobei die Tem-

peratur in verschiedenen Abschnitten des Ofens keine gleichmässige war. (Für die anderen Versuche wurde der Ofen vorerst geprüft und in bezug auf Gleichmässigkeit der Temperatur in den verschiedenen Punkten instand gesetzt.) Daher sind die hieraus erhaltenen Ergebnisse für dieses Gemisch nicht ganz genau. Doch ist die erhaltene Kurve, wie aus Fig. 10 ersichtlich, eine hinreichend geradlinige. Die Konstante $A = 2500$ (annähernd).

5. Gemische von Grenzkohlenwasserstoffen und Sauerstoff. Versuchsanordnung wie üblich. Die Explosionsverzögerungen schwanken

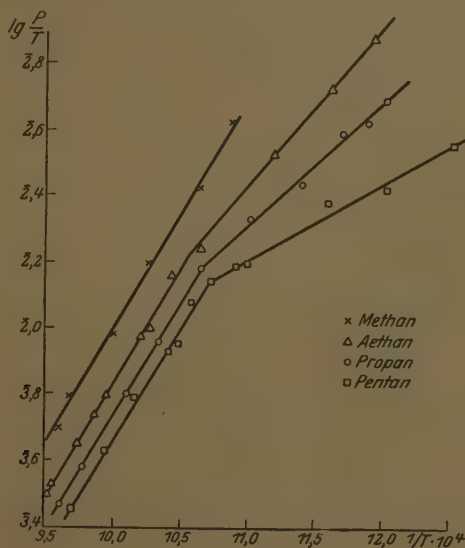


Fig. 11.

von 0.5 bis 200 Sekunden. Die Explosionen, besonders in Gemischen von Pentan mit O_2 , besitzen eine zersplitternde Wirkung, so dass bei einem Druck von $P > 10$ cm jede Explosion mit einer Zertrümmerung des Gefässes D verbunden ist.

In der Fig. 11 sind die experimentellen Kurven für die Gemische a) $C_5H_{12} + 8O_2$; b) $C_3H_8 + 5O_2$; c) $2C_2H_6 + 7O_2$; d) $CH_4 + 2O_2$ angeführt.

Für diese Gemische wird, wie aus dieser Zeichnung ersichtlich, ein scharfer Knick der Kurve beobachtet, und zwar an der Stelle, die $t = 680^\circ C$ entspricht. Die Kurve besteht augenscheinlich aus zwei

Geraden, die sich in einem Punkte schneiden. Die Konstante A ist für höhere Temperaturen (über 680°C) eine und dieselbe für alle Homologe und stimmt überein mit der von Methan $A = 7000$. Für den Teil der niedrigen Temperaturen ist die Konstante A verschieden für ver-

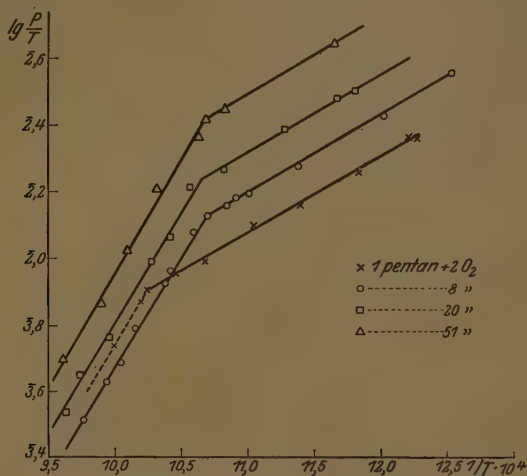


Fig. 12.

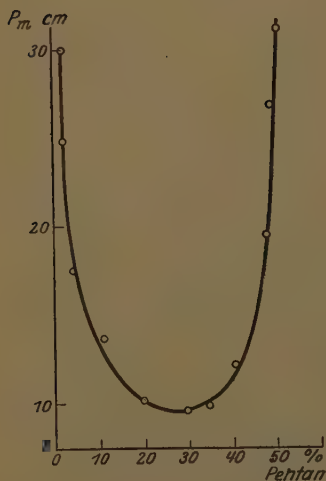


Fig. 13.

schiedene Kohlenwasserstoffe und sinkt mit dem Wachsen der Zahl der Kohlenstoffatome. Für Äthan ist $A = 4900$, für Propan $A = 3800$ und für Pentan $A = 2200$. In Fig. 12 ist eine Reihe von Kurven angeführt für verschieden zusammengesetzte Gemische von Pentan mit Sauerstoff. Wie ersichtlich, verändert sich die Konstante A auch bei Veränderung des Prozentgehalts nicht.

Die Veränderung des P_m mit dem Prozentgehalt des Gemisches ist in Fig. 13 dargestellt; die erhaltene Kurve hat ein Minimum bei 66 % O_2 . Es muss bemerkt werden, dass wir bei diesen Gemischen ein P_m erhalten, welches

einem höheren als dem Atmosphärendruck entspricht, ohne dass der geradlinige Verlauf der Kurve gestört wurde. Es wäre interessant festzustellen, bis zu welchem Druck dieses Gesetz seine Gültigkeit beibehält.

6. $H_2 + O_2$ und $CO + O_2$. Die Versuche mit diesen Gemischen wurden auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 angeführt.

Tabelle 1. $2LCO + O_2$. Tabelle 2. $2H_2 + O_2$.

$t^\circ C$	P_m in cm	$t^\circ C$	P_m in cm
736	2	720	1.3
676	1.8	640	1.1
628	2.5	610	1.4
574	—	590	1.7
610	3	560	1.9
580	3	540	2
522	—	530	2.1
540	—	520	2.1—2.2
562	—	518	5
578	3	515	12
570	—	512	25—26
576	—		
578	3		

Aus Tabelle 2 ist für das Gemisch $2CO + O_2$ ersichtlich, dass es unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht explodiert. Dieses Ausbleiben der Explosion tritt sehr schroff bei $t = 578^\circ$ ein; unterhalb dieser Temperatur misslangen alle Versuche, eine Entzündung mittels Steigerung des Drucks bis zu 60 bis 70 cm hervorzurufen.

Im Fall der Mischung von Sauerstoff mit Wasserstoff wird zuerst ein langsamer Anstieg des P_m -Druckes mit fallender Temperatur beobachtet, darauf tritt bei einer Temperatur von 520 bis 518° ein scharfer Sprung auf und der Druck wächst mit weiterer Senkung der Temperatur ungewöhnlich rasch an, wobei er eine Höhe von $P_m \simeq 1$ Atm. bei einem Temperaturabfall von 520 bis auf 510° erreicht.

Diskussion.

Auf Grund des Vorstehenden kann als festgestellt gelten, dass das Gesetz $\lg \frac{P_m}{T} = \frac{A}{T} + B$ in den verschiedensten Fällen seine Rechtfertigung findet. Dürfen wir nun annehmen, dass die Theorie der Wärmeexplosion, die von SEMENOFF mathematisch formuliert worden ist, tatsächlich dadurch bestätigt worden ist? Wir meinen, dass wenn diese Theorie auch in den einzelnen Fällen für berechtigt gelten kann, so gibt es doch viele Fälle, in denen sie nicht zutrifft. Die Existenz

kalter Flammen, z. B. die langsame Oxydation der Ätherdämpfe¹⁾, widerspricht der ganzen Vorstellung von der Wärmeexplosion. Ebenso ist nicht zu bezweifeln, dass der langdauernde Charakter der Verbrennung, der von uns im Gemisch $CS_2 + O_2$ beobachtet wurde, ebenfalls jegliche Möglichkeit ausschliesst, die Verbrennung dieses Gemisches als reine Wärmeexplosion aufzufassen. Ebenso wenig ist das möglich für die Explosionen H_2 und O_2 und CO und O_2 , wo die Konstante A eine sehr kleine ist. Denn es ist nach der Theorie $A = 0.11 \cdot E$, wo E die Aktivierungswärme ist. Wenn nun bei diesen Gemischen die Explosion eine reine Wärmeexplosion wäre, so müsste die Grösse E und folglich auch die Grösse A sehr bedeutend sein. Wenig wahrscheinlich ist auch eine reine Wärmeexplosion für die Gemische $H_2 + Br_2$ und $H_2 + Cl_2$. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbindung von H_2 und Br_2 kann im Anfangsmoment, nach BODENSTEIN, durch die Gleichung

$$w = K \sqrt{P_{Br_2}} \cdot P_{H_2} e^{-\frac{40000}{RT}} = K P^{3/2} \sqrt{\gamma} (1 - \gamma) e^{-\frac{40000}{RT}}$$

ausgedrückt werden, wo $P_{Br_2} = \gamma P$, $P_{H_2} = (1 - \gamma)P$ und P der Gesamtdruck ist.

Gemäss der Theorie der Wärmeexplosion wird der Druck Pm dabei auf folgende Weise formuliert:

$$\left(\frac{Pm}{T}\right)^{3/2} = C e^{-\frac{40000}{RT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma}(1 - \gamma)} \quad (a)$$

Wir wollen jetzt sehen, inwieweit das Experiment diesem Schluss entspricht.

Zunächst erreicht der Wert $\sqrt{\gamma}(1 - \gamma)$ ein Maximum, und folglich das Pm ein Minimum bei $\gamma = \frac{1}{3}$, d. h. bei einem Gemisch von 33 % Br_2 und 67 % H_2 . Die experimentellen Resultate ergeben ein minimales Pm bei 33 bis 35 % H_2 und 67 bis 65 % Br_2 in Widerspruch mit der Theorie.

Wenn wir die Formel (a) logarithmisieren, so erhalten wir

$$\lg \frac{P}{T} = \frac{40000}{RT} \cdot \frac{2}{3} \lg e + C = \frac{5400}{T} + C,$$

d. h. die Konstante A muss gleich sein = 5400, während im Versuch $A = 4000$. Das ist ein Widerspruch, der bei weitem alle eventuellen Fehler im Experiment übersteigt.

¹⁾ WEITE und PRICE, loc. cit.

Die sich glänzend bestätigende Gesetzmässigkeit $\lg \frac{Pm}{T} = \frac{A}{T} + B$ ist daher augenscheinlich noch nicht ein unmittelbarer Beweis für die Wärmetheorie und man ist daher genötigt, eine andere Erklärung des Explosionsmechanismus zu suchen. Eine Weiterentwicklung der Theorie der Explosionsprozesse ist in dieser Richtung von SEMENOFF unternommen worden, und zwar in einer neuen Arbeit¹⁾ über den Explosionsmechanismus von $H_2 + Cl_2$ und $H_2 + Br_2$.

Für die besprochenen Fälle reicht daher die Theorie der reinen Wärmeexplosion noch nicht aus. In anderen dagegen kann ein Wärmeexplosionsmechanismus als festgestellt gelten. So z. B. hat HINSHELWOOD²⁾ im Falle von Cl_2O konstatieren können, dass die Zersetzungsreaktion homogen nach dem bimolekularen Gesetz verläuft. Die erhaltene Aktivierungswärme war $= 21000$. Allerdings weicht diese Reaktion in ihrer Anfangsphase vom bimolekularen Gesetz ab. Wenn man jedoch dieses weiter nicht berücksichtigt, so erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit die Formel

$$w = CP^2 e^{-\frac{21000}{RT}} \quad \text{wo} \quad C = \sqrt{2\pi\sigma^2 u n_0^2}.$$

Die kritische Bedingung der Explosion wird also dann auf folgende Weise ausgedrückt:

$$\left(\frac{Pm}{T}\right)^2 = K e^{\frac{21000}{RT}} \quad \text{wo} \quad K = \frac{\kappa R}{C \cdot 21000} \cdot \frac{N}{Q \cdot 2 \cdot 8}$$

und κ der Koeffizient der Wärmeabgabe ist;

oder

$$\lg \frac{Pm}{T} = \frac{21000}{2RT} \lg e + \frac{1}{2} \lg K = \frac{2250}{T} + \frac{1}{2} \lg K = \frac{2250}{T} + B.$$

Somit ist der theoretische Wert von $A = 2250$. Im Experiment war der erhaltene Wert von $A = 2500$, was recht gut mit der theoretischen Grösse übereinstimmt. Der theoretische Wert der Konstanten B lässt sich schwer berechnen, da in diesem Ausdruck der Koeffizient der Wärmeabgabe des Gases inbegriffen ist. Daher werden wir auf diese Weise verfahren: wir berechnen den Wärmeabgabekoeffizienten κ , die Richtigkeit dieser Theorie dabei voraussetzend.

¹⁾ Erscheint etwa gleichzeitig in Z. physikal. Chem., Abt. A. ²⁾ HINSHELWOOD, J. Chem. Soc. London **123**, 2730. 1923. ³⁾ σ = Moleküldurchmesser $= 5 \cdot 10^{-4}$. u = Geschwindigkeit der Moleküle $= 10^4$. n_0 = die Zahl der Moleküle bei 1 cm Druck. N = AWOGADROSCHESCHE Zahl. Q = Reaktionswärme ($Cl_2O + Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$). Pm = Druck in Zentimeter Hg.

Da aus Obengesagtem κ durch die Gleichung gegeben ist

$$\lg \kappa = 2B + \lg \frac{21000 \cdot C \cdot Q \cdot 2.8}{RN},$$

so erhalten wir bei Einsetzung in diesen Ausdruck der Versuchsergebnisse den Zahlenwert von κ .

Mit dem Wert der Aktivierungswärme $E = 22000$ ($A = 2420$) wird κ von der Grössenordnung 10^{-1} für $E = 26000$ ($A = 2860$), κ wird es von der Grössenordnung 10^{-5} .

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass welchen physikalischen Sinn die Konstante A auch haben mag, sie zweifellos irgendwelche Grundeigenschaft der Explosionsreaktionen charakterisiert, deren Erklärung uns höchst wahrscheinlich behilflich sein kann, uns hinsichtlich der Art dieser Erscheinungen zu orientieren.

Ich möchte nun noch auf die Bedeutung der Grösse A für die Mischungen von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff mit einigen Worten hinweisen. Wenn man annimmt, dass die Wärmeexplosionstheorie für die Kohlenwasserstoffe richtig ist und der Einfachheit halber ansetzt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem bimolekularen Gesetz entspricht, so erhält man bei Berechnung der Wärmeaktivierung folgendes Bild.

Für eine, für alle Kohlenwasserstoffe gleiche, bei höheren Temperaturen gültige Kurve ist $E = 64000$ cal, was der Grösse der Sprengungsenergie der Verbindung $C-H$ ziemlich nahe kommt.

Der für niedrige Temperaturen gültige Kurventeil ergibt verschiedene Werte für E — für Äthan ist $E = 50000$ und für Pentan $E = 20000$ cal. Diese Zahlen kommen dem Wert der Wärmeaktivierung ziemlich nahe und entsprechen augenscheinlich der Sprengung der $C-C$ -Bindung. Hieraus kann man schliessen, dass der Knick der Kurve bedingt ist durch das Vorhandensein zweier Prozesse, welche mit der Sprengung der Verbindungen $C-C$ und $C-H$ verbunden sind. Für Methan ist die Verbindung $C-C$ nicht vorhanden, dementsprechend fehlt der Knick. Die vorliegenden Ergebnisse für Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung geben viel grössere Werte der Aktivierungsenergie. Für die Mehrzahl der erforschten Reaktionen ist es bekannt, dass sie auf heterogenem Wege zustande kommen. Die letzten Arbeiten von HINSHELWOOD²⁾ jedoch über die Gemische von $H_2 + O_2$ und von PEASE und CHESEBRO³⁾ über $CH_4 + O_2$ zeigen, dass diese

¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. Juni 1928.

Royal Soc., London 119, 591. 1928.

Sciences, Washington 14, 472. 1928.

²⁾ GIBSON und HINSHELWOOD, Proc.

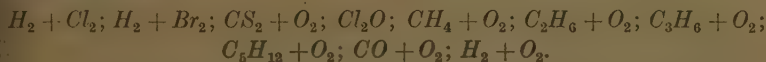
³⁾ PEASE und CHESEBRO, Proc. Nat. Acad.

Reaktionen in der Nähe des Explosionspunkts wieder homogen werden¹⁾. Dabei weisen die Wände des Gefäßes eine störende Wirkung auf. Ausserdem ist aus den Versuchen mit Schwefelkohlenstoff zu ersehen, dass Platinierung der Gefäßwände die Explosion erschwert, indem es die Konstante B erhöht.

In Anbetracht alles Obenerwähnten meinen wir, dass die Voraussetzung, dass alle von uns erforschten Reaktionen auf homogenem Wege zustande kommen, eine genügende Berechtigung besitzt.

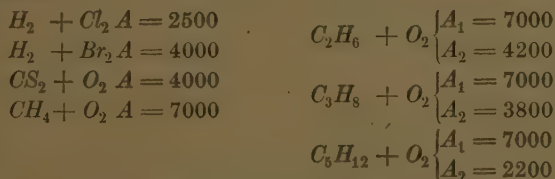
Zusammenfassung.

1. Der Zusammenhang zwischen dem Minimaldruck, bei dem Explosionen eintreten und der Temperatur ist erforscht in bezug auf folgende Gase:



2. In allen Fällen gilt die Gesetzmässigkeit $\lg \frac{P_m}{T} = \frac{A}{T} + B$, wo A die Konstante für die gegebene Reaktion ist, ohne dabei von den Versuchsbedingungen abzuhängen. Die Konstante B hat für die Mehrzahl der Mischungen ein Minimum bei 66 % von einer der Komponenten. B wächst mit gleichzeitiger Verminderung des Durchmessers des Gefäßes an.

3. Die Werte der Konstanten A für verschiedene Gemische sind die folgenden:



4. Es werden die Gründe erörtert dafür, welche von diesen Explosionsprozessen als reine Wärmeexplosion betrachtet werden können.

Zum Schlusse habe ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn N. SEMENOFF für sein reges Interesse und wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

¹⁾ Vgl. auch BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. 29, 690. 1899.

Bücherschau.

Radioaktivität, von STEFAN MEYER und E. v. SCHWEIDLER. II. vermehrte und teilweise umgearbeitete Auflage. B. G. TEUBNER, Leipzig 1927. Geb. M. 36.—.

Seit Jahresfrist benutze ich dieses ausgezeichnete Standardwerk fortgesetzt; da hätte längst der Referentenpflicht genügt werden sollen. Mit einer beinahe vollkommenen Sicherheit erteilt das Werk stets Antwort auf Fragen nach dem Stande eines speziellen Problems. 6430 Einzelarbeiten sind im Literaturverzeichnis enthalten, referiert nach Massgabe ihres wissenschaftlichen Gewichts, wie es diejenigen messen können, die mitten in ihm stehen.

Das Werk ist in sieben Kapitel und einen Anhang unterteilt. Kapitel I gibt eine gedrungene historische Einleitung, II die Zerfallstheorie, III die radioaktive Strahlung: Hier ist dem Absorptionsvorgang und der Streuung und der Notwendigkeit einer genauen Definition der Intensität der Strahlen für Wellen und Korpuskularstrahlen besondere Beachtung geschenkt. Im IV. Kapitel sind die Arbeiten besprochen, die zur Zeit im Mittelpunkt des Interesses stehen: die Zertrümmerung der Materie, im V. Kapitel die Masse und Massmethoden, im VI. Kapitel findet man die Systematik der radioaktiven Substanzen mit zahlreichen, äusserst nützlichen Tabellen, im VII. Kapitel die Radioaktivität in Geophysik und kosmischer Physik, einschliesslich der kosmischen Strahlung.

Das vortreffliche Werk ist vom Verlage ausgezeichnet ausgestattet.

Erich Marx.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und (an den Verlag) zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Ultrarotspektren von Ammoniumsalzen im Umlagerungsgebiet.

Von

Gerhard Hettner und Franz Simon.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 10. 28.)

Es wird eine Apparatur für optische Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen beschrieben und mit ihr das ultrarote Spektrum von Ammoniumsalzen zwischen 2 und 8 μ aufgenommen. Ein Einfluss der Umlagerung des Ammoniumradikals bei -30° bis -40° auf seine Kernschwingungsbanden wird am Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat festgestellt.

Durch eine Reihe von Untersuchungen¹⁾ war festgestellt worden, dass die Ammoniumsalze zwischen -30° und -40° C in einen anderen Zustand übergehen, der höchstwahrscheinlich durch eine innere Umlagerung des Ammoniumradikals bedingt ist; es lag nun nahe zu sehen, wie sich diese Erscheinung, die bisher nur durch thermische Messungen nachgewiesen war, im ultraroten Spektrum bemerkbar macht. Dabei interessierten im besonderen diejenigen Banden, die den inneren Schwingungen innerhalb des Ammoniumradikals entsprechen. Sie liegen nach Messungen von REINKOBER²⁾ in der Nähe von 3.2 μ , 5.8 μ und 7 μ .

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur sollte folgenden Anforderungen genügen:

1. Jede Temperatur zwischen Zimmertemperatur und flüssiger Luft sollte leicht einstellbar und messbar sein.

2. Man soll sie zur Aufnahme des Absorptionsspektrums direkt in den Strahlengang einer der üblichen Ultrarotapparaturen einschalten können, möglichst ohne längere Justierungen vornehmen zu müssen.

Wir haben dies auf folgende Weise erreicht. Die zu durchleuchtende Substanz ist im Innern eines Rohres normal zur Achse angebracht. In der Mitte des Rohres, das durch eine Wattebelegung thermisch von der Umgebung isoliert ist, wird dauernd vorgekühltes Gas zugeführt, das durch die beiden Rohröffnungen in die Atmosphäre

¹⁾ F. SIMON, Ann. Phys. 68, 263. 1922. F. SIMON und CL. v. SIMSON, Naturwiss. 14, 880. 1926. F. SIMON, CL. v. SIMSON und M. RUHEMANN, Z. physikal. Chem. 129, 339. 1927. ²⁾ O. REINKOBER, Z. Physik 3, 1, 318. 1910. 5, 192. 1921.

entweicht. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mindestens so hoch gewählt, dass von aussen keine Feuchtigkeit ins Innere des Rohres gelangen kann. Auf diese Weise kommt man um die Benutzung von Fenstern herum, wobei die Materialfrage und der Schutz vor Beschlagen Schwierigkeiten bereiten würde. Die Temperatur wird durch Regulieren der Strömungsgeschwindigkeit des Kühlgases eingestellt und durch ein im Innern des Rohres angebrachtes Platinwiderstandsthermometer gemessen.

Da die Apparatur auch für viele andere Zwecke geeignet sein dürfte, wollen wir sie hier noch näher beschreiben. Fig. 1 stellt einen

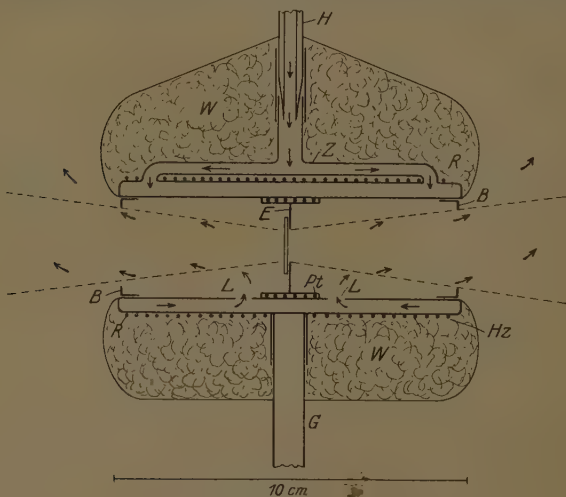


Fig. 1.

Schnitt längs der Rohrachse dar. Durch den Dewarheber *H* wird das Kühlgas mit Hilfe des Zuleitungs-T-Stückes *Z* dem doppelwandigen Rohre *R* an den äusseren Enden zugeführt, verlässt dieses dann bei den beiden Löchern *L* und entweicht durch die Rohröffnungen ins Freie. In der Mitte des Rohres befindet sich der auswechselbare Einsatz *E*, in dessen Mitte eine Schicht der zu durchleuchtenden Substanz angebracht ist und der an seinem ringförmigen Äusseren das Platinwiderstandsthermometer *Pt* trägt. In die Rohrenden können die beiden Blenden *B* eingeschoben werden, die so bemessen sind, dass sie bei möglichster Verkleinerung der Rohröffnungen die Strahlung gerade

hindurchlassen. Der ganze Apparat ist an einem Glasrohr G befestigt und durch die Watteumhüllung W thermisch isoliert. Schliesslich ist noch eine Heizwicklung H_z vorgesehen, deren Verwendung später beschrieben wird.

Fig. 2 zeigt ein Schema der ganzen Anordnung. Das Kühlgas (wir nahmen meist Wasserstoff) wird einer Bombe entnommen und geht dann durch ein Regulierventil V , einen Strömungsmesser St , ein Trockenrohr T zur Kühlschlange K , die in ein mit dem Kühlmittel gefülltes Dewargefäss taucht. Von dort strömt das gekühlte Gas durch den Dewarheber H zu der im Querschnitt angedeuteten Apparatur A .

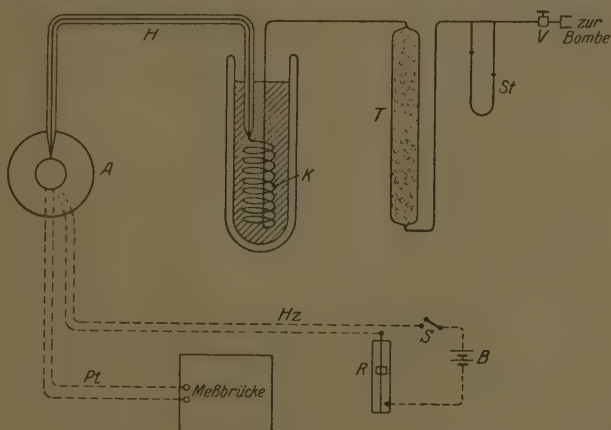


Fig. 2.

Von dieser führen die Drähte des Widerstandsthermometers zur Messbrücke, die des Heizkreises H_z nach Passierung eines Regulierwiderstandes R und eines Schalters S zur Stromquelle B .

Der Gang eines Versuches ist nun folgendermassen: Eine Schicht der zu untersuchenden Substanz wird an dem Einsatz E befestigt und in das Innere des Rohres geschoben, dann werden die Blenden eingesetzt und die Zentrierung geprüft. Jetzt wird durch Öffnen des Ventils V das gekühlte Gas in den Apparat gelassen, wobei die Temperatur am Widerstandsthermometer kontrolliert wird. Die Einstellung der Temperatur erfolgt durch Regulierung von V , wobei die Strömungsgeschwindigkeit am Strömungsmesser abgelesen wird. Infolge der sehr kleinen Kapazität des Apparates und seiner guten

thermischen Isolation kühlt er sich sehr schnell ab, eine Temperatur von -100° z. B. kann bei Benutzung von flüssiger Luft als Kühlung für das Gas in etwa 5 Minuten erreicht werden. Der Übergang von tieferen zu höheren Temperaturen dauert erheblich länger, da man, um Beschlagen des Rohres zu vermeiden, nicht unter eine gewisse Strömungsgeschwindigkeit heruntergehen kann. Für diesen Zweck ist daher die Heizwicklung angebracht, die ausserdem noch zur Feinregulierung der Temperatur diene. Auf diese Weise lässt sich der gesamte Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis etwa -160° schnell durchlaufen und jede beliebige Zwischentemperatur auf 1° genau einstellen.

Der Verbrauch an Kühlgas ist ziemlich beträchtlich, ungefähr 1 m^3 pro Stunde, was aber bei dem geringen Preise nicht viel ausmacht. Der Bedarf an flüssiger Luft ist ungefähr $\frac{3}{4}$ Liter pro Stunde Versuchsdauer.

Das von uns untersuchte Ammoniumchlorid schlugen wir, wie REINKOBER, in geeigneter Schichtdicke auf einer Flussspatplatte nieder, indem wir diese in den Dampf der erhitzten Substanz brachten. Beim Ammoniumsulfat, das wir ebenfalls untersuchten, ist dieses Verfahren nicht anwendbar, weil sich das Salz beim Erhitzen zersetzt. Doch liess sich hier eine hinreichend gleichmässige Schicht herstellen, indem wir die Flussspatplatte mit einer wässrigen Lösung der Substanz bepinselten und das Salz langsam auskristallisieren liessen.

Die übrige Apparatur, die den im kurzwelligen Teil des Ultrarots üblichen Spektralanordnungen entsprach, sei nur kurz beschrieben.

Als Strahlungsquelle diente ein Nernstbrenner, der mit Akkumulatorenstrom betrieben wurde. Durch einen Hohlspiegel wurde ein reelles Bild des Nernststiftes in der Mitte des Absorptionsrohres erzeugt und dieses Bild durch einen zweiten Hohlspiegel auf dem ersten Spalt des Spektrometers abgebildet. Dieses war ein Spiegelspektrometer mit Wadsworth-Einrichtung und einem 60° -Flussspatprisma. Die Breite beider Spalte betrug 0.3 mm . Die aus dem Spektrometer austretende Strahlung wurde durch einen weiteren Hohlspiegel auf das Thermoelement eines Mikroradiometers konzentriert.

Die Messungen.

Wir arbeiteten nach zwei verschiedenen Verfahren. Bei dem einen (Isothermenmethode) wurde die Temperatur der absorbierenden Schicht durch Regulierung des Gasstromes und der elektrischen Hei-

zung möglichst konstant gehalten und die durchgelassene Strahlung für verschiedene Wellenlängen gemessen. Sodann wurde nach Entfernung der absorbierenden Schicht die einfallende Strahlung in demselben Spektralbereich gemessen. Dies geschah jedoch nur bei Zimmertemperatur, da die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens der Flussspatplatten von der Temperatur nur einen kleinen für uns unwesentlichen Fehler hervorrufen konnte. Auf diese Weise ergaben sich diejenigen Stellen im Spektrum, an denen die stärksten Unterschiede für verschiedene Temperaturen auftreten.

Für diese Wellenlängen wurde dann die durchgelassene Strahlung als Funktion der Temperatur gemessen (Isochromatenmethode), indem bei fester Spektrometereinstellung, aber langsam sinkender oder steigender Temperatur Ausschläge beobachtet wurden. Die einfallende Strahlung wurde auch hier nur bei Zimmertemperatur bestimmt.

Ergebnisse.

Für NH_4Cl ergaben unsere Beobachtungen nach der Isothermenmethode, die sich von $2\ \mu$ bis $8\ \mu$ erstreckten, einen deutlichen Einfluss der Temperatur auf die Banden bei $7.1\ \mu$ und $5.6\ \mu$, während wir bei der Bande bei $3.1\ \mu$ keine Änderung feststellen konnten. Die Bande bei $7.1\ \mu$ (Fig. 3) war bei -50° gegenüber Zimmertemperatur schärfer und ein wenig nach langen Wellen verschoben, die Bande bei $5.6\ \mu$ (Fig. 4) ebenfalls schärfer, aber nach kurzen Wellen verschoben. Das erstere steht in einem gewissen Gegensatz zu einem Ergebnis von REINKOBER, der bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Verschiebung der $7.1\ \mu$ -Bande nach kürzeren Wellen fand. Doch wurde unser Ergebnis durch unsere Isochromatenbeobachtungen bestätigt. Vielleicht erklärt sich der Widerspruch durch die verschiedene Spaltbreite, die bei dieser stark unsymmetrischen Bande von erheblichem Einfluss auf die Lage des scheinbaren Minimums sein kann. Ein Spalt bedeckte bei uns in dieser Spektralgegend etwa $0.035\ \mu$, bei REINKOBER etwa das doppelte Intervall.

Die Isochromatenbeobachtungen zeigten nun sofort, dass sich die Durchlässigkeit der NH_4Cl -Schicht nicht gleichmässig mit der Temperatur ändert. Vielmehr ergab sich ein Verlauf, wie er aus den Fig. 5 bis 7 zu sehen ist. Die Durchlässigkeit ändert sich also mit sinkender Temperatur zunächst wenig oder gar nicht. Dann setzt bei -29° bis -30° plötzlich ein steiler Anstieg oder Abfall ein, der allmählich flacher wird, bis die Kurve schliesslich wieder annähernd horizontal verläuft.

Die Fig. 5 und 6 beziehen sich auf die $7.1\ \mu$ -Bande; Fig. 6 zeigt den Verlauf für $7.09\ \mu$, wo bei tiefer Temperatur das Minimum der Durchlässigkeit liegt. Hier findet mit sinkender Temperatur eine Abnahme der Durchlässigkeit statt, während bei $6.98\ \mu$ (Fig. 5), an der kurz-

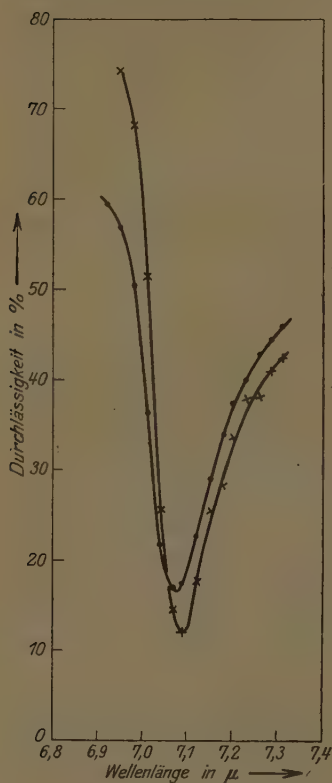


Fig. 3. NH_4Cl . Bande bei $7.1\ \mu$. Isothermen bei $+10^\circ$ (●●●) und bei -50° (×××)

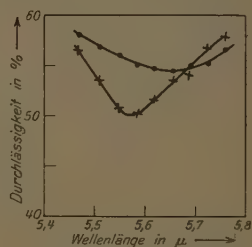


Fig. 4. NH_4Cl . Bande bei $5.6\ \mu$. Isotherme bei -15° (●●●) und bei -56° (×××).

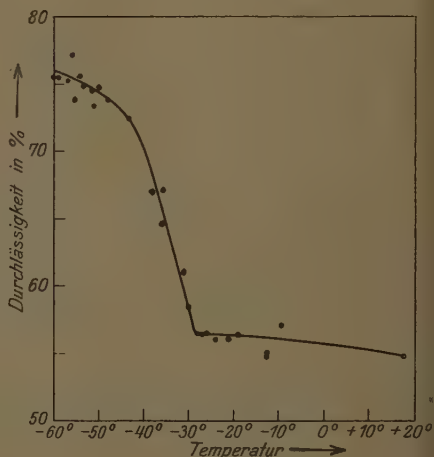


Fig. 5. NH_4Cl . Isochromate bei $6.98\ \mu$.

welligen Seite der Bande, eine Zunahme stattfindet. Dem entspricht der Verlauf der Isothermen (Fig. 3), die sich zwischen diesen beiden Stellen überschneiden. Diese beiden Isochromaten gehen nur bis -60° . Wir haben die Versuche aber bis -160° fortgesetzt mit dem Ergebnis,

dass bis dahin keine wesentliche Änderung mehr stattfindet. Wir konnten diese Messungen nur deshalb nicht in die Figuren eintragen, weil sie mit einer anderen Schicht gemacht werden mussten. Für die Bande bei $5.6\ \mu$, bei der die Änderungen geringer sind, haben wir nur eine Isochromate (Fig. 7) aufgenommen, und zwar bei der Wellenlänge $5.55\ \mu$, der bei tiefer Temperatur das Minimum sehr nahe liegt. Auch hier ergab sich dieselbe Art der Temperaturabhängigkeit.

Auch REINKOBER hat Isochromaten an NH_4Cl aufgenommen, und zwar bei den Wellenlängen $3.2\ \mu$ und $7.06\ \mu$ in Reflexion. Sie zeigen keinen Knick beim Umlagerungspunkt. In der Tat verändert sich nach unseren Messungen die $3.2\ \mu$ -Bande beim Umlagerungspunkt nicht merklich, und bei der Wellenlänge $7.06\ \mu$ liegt gerade der Schnittpunkt der beiden Isothermen über und unter dem Umwandlungspunkt.

Wir haben ferner einige Versuche mit anderen Ammoniumsalzen gemacht. Eine mit $(NH_4)_2SO_4$ bei $7.15\ \mu$ aufgenommene Isochromate ist in Fig. 8 ge-

zeichnet. Sie besitzt einen Knick bei etwa -40° bis -50° . Messungen der wahren spezifischen Wärme liegen hier bisher nicht vor.

Die Absorptionsbanden sind bei den meisten NH_4 -Salzen nicht so scharf und intensiv wie beim Chlorid. Dementsprechend scheint auch die Veränderung dieser Banden im Umwandlungsgebiet geringer zu sein.

Die Messungen zeigen also, dass sich das Kernschwingungsspektrum des NH_4 -Radikals in dem Umlagerungsgebiet verändert. Die Verände-

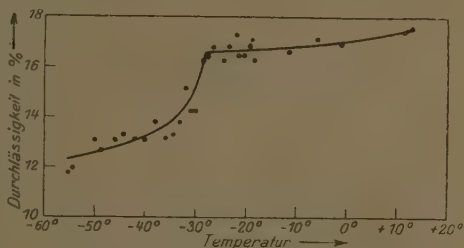


Fig. 6. NH_4Cl . Isochromate bei $7.09\ \mu$.

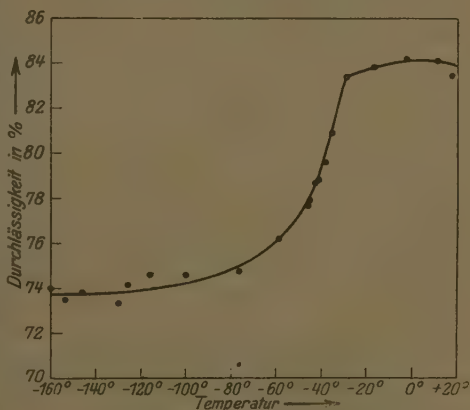


Fig. 7. NH_4Cl . Isochromate bei $5.55\ \mu$.

rung scheint nur in einer geringen Vergrößerung oder Verkleinerung der Eigenfrequenzen und einer Verringerung der Linienbreite zu bestehen.

Bei einer Umlagerung wäre ein Auftreten oder Verschwinden von

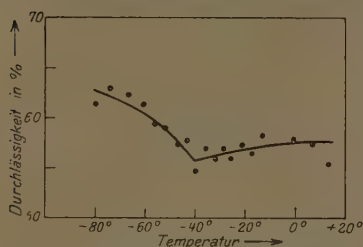


Fig. 8. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Isochromate bei 7.15μ .

Linien möglich oder sogar zu erwarten, wenn die Umlagerung mit einer Änderung der Symmetrieverhältnisse verbunden ist. Unsere Beobachtungen ergaben hierfür keinen Anhaltspunkt. Um diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, sind aber noch weitere Messungen nötig.

Es muss größere Dispersion angewandt und auch diejenigen Spektralgebiete untersucht werden, in denen bei Zimmertemperatur keine Absorptionsbanden vorhanden sind. Solche Messungen sind im Gange.

Dass die von uns gefundene Temperaturabhängigkeit der Kern-

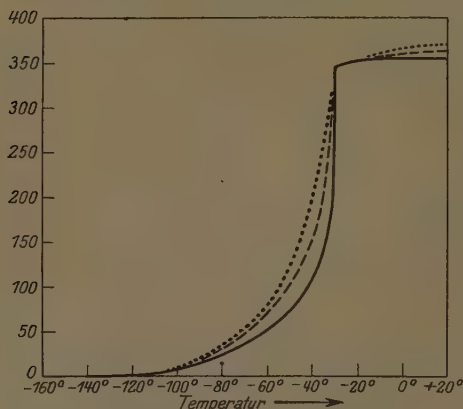


Fig. 9. NH_4Cl . Energieinhalt in $^{\circ}\text{cal/Mol}$ (—) und Isochromaten bei 6.98μ (---) und bei 5.55μ (●●●●).

schwingungen durch denselben Vorgang bedingt ist wie das anomale Verhalten der spezifischen Wärme, geht unzweifelhaft aus der Fig. 9 hervor. In dieser ist auf Grund der Messungen von SIMON der von der Umlagerung herrührende Teil des Energieinhalts von NH_4Cl in cal/Mol als Funktion der Temperatur eingetragen. Ausserdem enthält die Figur die Isochromaten bei 6.98μ und bei 5.55μ , so in der Richtung der Ordinatenachse,

verschoben und in solchen Ordinatenmassstäben, dass sie bei tiefen Temperaturen und beim Umlagerungspunkt mit der Kurve des Energieinhalts übereinstimmen. Man sieht, dass die Kurven so fast völlig zur Deckung gebracht werden können.

Durchrechnung und Prüfung einer Apparatur zur quantitativen Messung von Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet¹⁾.

Von

Hans Fromherz.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 28.)

I. Einleitung.

Einen der Wege, um in das Problem der Atombindungen einen Einblick zu gewinnen, vermittelt die Beobachtung der optischen Eigenschaften von Verbindungen.

Durch systematische Studien der Molekularrefraktion, hauptsächlich anorganischer Verbindungen in verschiedenen Aggregatzuständen, konnten FAJANS und seine Mitarbeiter²⁾ nach verschiedenen Richtungen qualitative Schlüsse ziehen über die Änderungen der Elektronensysteme von Ionen und Molekeln bei ihrem Zusammentreten zu komplizierteren Systemen.

Für die Änderung der Ionenrefraktion in Kristallgittern konnten für die Alkalihalogenide auch einfache quantitative Gesetzmässigkeiten aufgestellt werden³⁾.

Auf dem Gebiete der Absorption sind neuerdings viele wertvolle Resultate erzielt worden, insbesondere durch die Arbeiten von FRANCK, v. HALBAN, HANTZSCH, LEY, POHL, SCHEIBE⁴⁾. Trotzdem sind die Verhältnisse, selbst in qualitativer Hinsicht, noch weitgehend ungeklärt: So wird die Absorption des Jodions bei seiner Bindung an das Natriumion im kristallisierten *NaJ* nach kürzeren Wellen, dagegen im *AgJ* nach längeren Wellen verschoben⁵⁾. Um zur Klärung der hier

¹⁾ HANS FROMHERZ, Diss., I. Teil, eingereicht im Juli 1927 an der Universität München. ²⁾ Siehe z. B. die zusammenfassende Darstellung: K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928. ³⁾ K. FAJANS, Z. physikal. Chem., COHEN-Festband, S. 724. 1927. ⁴⁾ Vgl. z. B. J. FRANCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 445. 1928.

H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Chem. **132**, 401, 433. 1928. A. HANTZSCH, Z. physikal. Chem. **134**, 406. 1928. H. LEY und W. FISCHER, Z. anorgan. Chem. **82**, 329. 1928. R. W. POHL, Naturwiss. **16**, 477. 1928. G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1321, 2617. 1926. Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928.

⁵⁾ K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1923. A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1096. 1926. Siehe auch F. EPHRAIM und B. BLOCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 65. 1928.

waltenden Gesetzmässigkeiten zu gelangen, sollen der Erweiterung des vorliegenden experimentellen Materials ähnliche Gesichtspunkte zugrunde gelegt werden, wie sie sich bei der Untersuchung der Refraktion bewährt haben. Zum Zwecke dahingehender Untersuchungen ist eine Apparatur aufgestellt worden, die in dieser Mitteilung näher beschrieben wird; in den beiden folgenden Arbeiten werden damit ausgeführte Messungen über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Silberhalogeniden durch adsorbierte Ionen mitgeteilt.

II. Vorbemerkungen.

Quantitative Absorptionsmessungen fussen bekanntlich im wesentlichen auf dem LAMBERTSchen Gesetz für homogene Stoffe:

$$\frac{J}{J_0} = 10^{-\alpha d}, \text{ bzw. auf dem BEER-LAMBERTSchen Gesetz für Lösungen:}$$

$$\frac{J}{J_0} = 10^{-kcd}.$$

In diesen Formeln bedeutet d die Dicke einer planparallelen senkrecht durchstrahlten Schicht in Zentimeter, J_0 die Intensität des eintretenden, J die Intensität des austretenden Lichtes, c die Konzentration in Mol/Liter, $\lg \frac{J_0}{J}$ die Extinktion und k den molaren Extinktionskoeffizienten, α den Absorptionskoeffizienten¹⁾; die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge charakterisiert das Absorptionsspektrum.

Zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{J}{J_0}$ dienen für das sichtbare und ultraviolette Gebiet hauptsächlich photoelektrische und photographische Methoden. Der Genauigkeit der Extinktionsbestimmung ziehen in erster Linie die Eigenschaften der photographischen Platte bzw. der Photozelle eine Grenze. Im günstigsten Falle gibt die photographische Platte Intensitätsunterschiede von höchstens 3% wieder [meist jedoch nur 5%²⁾], während für das menschliche Auge die Grenze 1% und für die Photozelle 0.1%³⁾ ist. Für Präzisionsmessungen verwendet man also vorteilhafterweise eine photoelektrische Methode, wie

¹⁾ In der theoretischen Optik wird nicht α , sondern die Grösse $z = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi \cdot 0.4343}$ (λ = Wellenlänge im Vakuum) als Absorptionskoeffizient definiert mit Rücksicht auf die übersichtliche Darstellung der Gesetze mittels des komplexen Brechungsindex $p = n - iz$. ²⁾ K. HNATECK, Z. wiss. Photogr. 16, 323. 1916. ³⁾ H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physikal. Chem. 100, 208. 1922.

sie von v. HALBAN und SIEDENTOPF¹⁾ und von POHL²⁾ ausgearbeitet wurde. Es ist bei der bisher erlangten Empfindlichkeit der Photozellen nur möglich, sehr intensive und isolierte Linien, also vor allem die hellsten Linien der Quecksilberbogenlampe zu verwenden, so dass man die Absorptionskurve nur an wenigen Stellen festlegen kann. Für schnelle Gewinnung einer an möglichst vielen Stellen zu messenden Absorptionskurve ist deshalb, trotz einer mindestens zehnmal geringeren Genauigkeit, eine photographische Methode vorzuziehen. Man kann dann auch kontinuierliche oder Viellinienspektren verwenden, und hat auch nicht nötig, wie bei Messungen mit der Photozelle, durch einen oder mehrere Monochromatoren das Spektrum weitgehend aufzulösen; ausserdem erhält man mit einer einzigen Platte durch Variation der Schichtdicke und der Lichtschwächungsvorrichtung Werte der Extinktionskoeffizienten in beliebiger Dichte auf der Kurve.

Da für die bei uns in Frage kommenden Probleme eine möglichst gute Kenntnis der Form der Absorptionskurven bzw. deren Änderungen wichtig ist, kommt in erster Linie die Verwendung einer photographischen Methode in Betracht.

Wir benutzten mit kleinen Änderungen die Anordnung nach SCHEIBE³⁾, ein Sektorphotometer mit HÜFNER-Rhombus; mit ihr sind ebenso wie mit dem im Prinzip ähnlichen, aber komplizierteren Sektorphotometer von HILGER⁴⁾ und mit der ebenfalls komplizierteren Apparatur von JUDD LEWIS⁵⁾ genaue Messungen (etwa 1% im Extinktionskoeffizienten) am bequemsten zu erhalten. Es erübrigt sich, auf diese und mannigfaltige andere photographische Methoden näher einzugehen, da H. LEY und F. VOLBERT kürzlich einen eingehenden Bericht hierüber veröffentlicht haben⁶⁾.

SCHEIBE arbeitet mit dem Quarzspektrographen für Chemiker von Zeiss-Jena, zu dem eigens eine zum Apparat passende Optik für die beschriebene Methode von Zeiss angefertigt wurde. Die richtige Dimensionierung der Optik hat er durch Versuche festgestellt⁷⁾.

Die Anordnung ist selbstverständlich an beliebige Spektrographen anzupassen. Zur Erzielung einer möglichst grossen Lichtstärke der Apparatur ist die Optik entsprechend zu konstruieren. Da die Be-

¹⁾ H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physikal. Chem. 100, 208. 1922.

²⁾ R. W. POHL, Naturwiss. 15, 433. 1927.

³⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1330. 1924.

⁴⁾ HILGER, Physical Review 8, 674. 1916.

⁵⁾ JUDD

LEWIS, J. Chem. Soc. London 115, 312. 1919.

⁶⁾ H. LEY und F. VOLBERT, Z. physikal. Chem. 130, 308. 1927.

⁷⁾ Privatmitteilung von Herrn Prof. G. SCHEIBE.

dingungen für eine maximale Ausnutzung der verfügbaren Lichtenergie von vornherein nicht zu übersehen sind, ihre Kenntnis aber zur schnellen Berechnung der Optik für beliebige Spektrographen und unter anderen Verhältnissen wegen der mannigfaltigen Anwendbarkeit der Methode und wegen ihrer Vorzüge sehr wichtig ist, wurde von uns das optische System möglichst allgemein durchgerechnet und diskutiert.

Uns stand ein grosser Quarzspektrograph mit Cornuprisma von Schmidt & Haensch zur Verfügung; die mittlere Brennweite der Linsen beträgt 600 mm, ihr Durchmesser 58 mm; die Apertur ist ungefähr doppelt so gross, wie die des erwähnten Apparates von Zeiss.

III. Durchrechnung.

Wie die Fig. 1 zeigt, fällt das Licht von der Bogenlampe B (oder Funkenstrecke) auf die Kondensorlinse L , von deren Randstellen zwei parallele Strahlenbündel ausgeblendet werden. Zwecks optischer Mittelung des inhomogenen Bogenlichtes ist zwischen B und L eine Mattscheibe M angebracht. Von den so verzweigten Lichtbündeln dringt

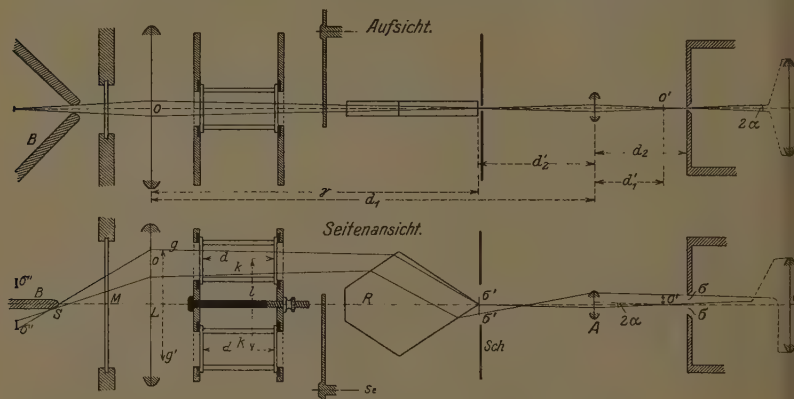


Fig. 1. Strahlengang in der Absorptionsapparatur.

das eine durch die Küvette mit der zu untersuchenden absorbierenden Lösung (k oben), das andere durch eine Küvette mit Lösungsmittel (k unten), (um dadurch die Absorption des Lösungsmittels und die Reflexion an den Verschlussplatten zu eliminieren) und durch eine Vorrichtung, mit der man das Licht messbar schwächen kann (rotierender Sektor Se mit verstellbarer Öffnung). Beide Lichtbündel

werden dann durch den Quarzrhombus R unmittelbar aneinander gebracht und mittels eines Quarzfluoritachromaten A so auf den Spalt des Spektrographen geleitet, dass die Kante des Rhombus scharf auf die Mitte des Spaltes abgebildet wird. Diese Kante wirkt sich somit auf dem Spaltbild als feiner Trennungsstrich für die beiden Lichtbündel aus. Das durch den Spalt dringende Licht wird im Spektrographen in bekannter Weise durch die Kollimatorlinse C gesammelt, parallel gemacht, durch das Prisma aufgelöst, und es wird mit einer zweiten Linse auf der photographischen Platte ein Spektrum entworfen. Das Spektrum ist von einer feinen Trennungslinie, dem Bild der Rhombuskante, in die beiden Anteile des Doppelstrahles geteilt (siehe Reproduktion, Fig. 6). Durch geeignete Zentrierung stimmt man die Einzelstrahlen so aufeinander ab, dass ihre Intensitäten J_0 gleich sind; sie müssen also, ohne die absorbierende Substanz bzw. die Lichtschwächungsvorrichtung passiert zu haben, die gleiche Schwärzung auf der Platte hervorrufen.

Wird durch den rotierenden Sektor die Intensität des einen Lichtbündels im Verhältnis $J:J_0$, die des anderen durch die absorbierende Lösung geschwächt, so zeigt die nun bei irgendeiner Wellenlänge erhaltene Gleichheit der Schwärzungen (vgl. z. B. Fig. 6) auch Gleichheit der Extinktionen an. Der Extinktionskoeffizient wird dann

$$k = \frac{\lg \frac{J_0}{J}}{cd} \text{ für diese Wellenlänge.}$$

Massgebend für die Erzielung einer möglichst grossen Lichtstärke der Apparatur ist in erster Linie die vollkommene Ausnutzung des eingestrahnten Lichtes durch die gesamte Öffnung der Kollimatorlinse C , ausserdem kurze Luft- und Quarzwege; weiterhin ist wegen der hohen Kosten auf möglichst kleine Ausführung der nötigen Quarzoptik zu sehen.

Vorgegeben sind bei unseren Apparatenteilen folgende Grössen:

1. Der Linsendurchmesser von C ist $m = 58$ mm, ihre mittlere Brennweite, also auch ihr Abstand vom Spalt $f = 600$ mm;

$$\frac{m}{f} = \frac{58}{600} = a = 2 \operatorname{tg} \alpha$$

(α = Apertur des Spektrographen).

2. Der Abstand der Mittellinien der Küvettenringe ist $l = 40$ mm. Durch eine solche Wahl des Abstandes ist es möglich, die Mikrometer-

balýgefässe von Zeiss, die man nur bis auf einen Abstand der Mittellinien von 35 mm nahebringen kann, zu verwenden.

3. Bei vorläufiger Verwendung von Küvettenringen bis zu 50 mm Länge beträgt der Abstand γ von der Kondensorlinie L bis zur Rhombuskante mindestens 160 mm (der Rhombus hat eine Länge von 65 mm, siehe dessen Berechnung).

4. Durch Versuche wurde festgestellt, dass eine Gesamtpaltlänge $2\sigma = 2$ mm noch bequem den Vergleich der dann je 1 mm breiten untereinander liegenden Spektren erlaubt.

5. Für die Spaltbreite erwies sich $\frac{3}{100}$ mm als geeignet.

6. Um ein Verschmutzen der Linse L bzw. der Mattscheibe M und Erwärmung derselben zu vermeiden, darf man den Lichtbogen bzw. den Funken höchstens auf 3 bis 4 cm an letztere heranbringen.

Um unter diesen Voraussetzungen die Optik zu berechnen, betrachtet man am besten den reziproken Strahlengang, d. h. man stellt sich das im Apparat entworfene Spektrum als Lichtquelle vor und verfolgt nun den ganzen Strahlengang rückwärts, also den Verlauf des Lichtbündels, das durch die gesamte Öffnung der Kollimatorlinse C und durch den Spalt 2σ tritt und das durch diese „Aperturblenden“ begrenzt wird. Die Grösse aller optischen Teile muss mindestens so bemessen sein, dass das betrachtete Lichtbündel durch sie ungehindert treten kann, sonst wirken sie als Blenden, also lichtschwächend.

1. Achromatlinse.

Aus der Fig. 1 kann man ersehen, dass sich für den Durchmesser des Achromaten ergibt: $o = a d_2 + 2\sigma$.

Für die Abbildung von Gegenständen durch eine Linse gelten die Gesetze der geometrischen Optik.

$$\text{I. } \frac{1}{a} + \frac{1}{a_1} = \frac{1}{f}, \quad \text{II. } \frac{g}{b} = \frac{a}{a_1}$$

(a = Gegenstandsweite, a_1 = Bildweite, f = Brennweite, g = Grösse des Gegenstandes, b = Grösse seines Bildes). Daraus folgt für das Bild σ' des Spaltes σ an der Rhombuskante: $\sigma' = \frac{d_2'}{d_2} \sigma$ (d_2 = Gegenstandsweite, d_2' = Bildweite des Spaltes von der Achromatlinse). Die Strahlen, welche nach Passieren des Rhombus die Öffnung O in L durchsetzen, müssen auch deren Bild O' (Eintrittspupille) ausfüllen. Da

$$O' = a(d_2 - d_1') + \sigma$$

(Fig. 1) und nach II.:

$$O = \frac{d_1}{d'_1} \times O' = a(d_2 - d'_1) \frac{d_1}{d'_1} + \sigma \frac{d_1}{d'_1}$$

ist, wird durch Umformung¹⁾ nach I.:

$$O = a(d_1 - d'_2) \frac{d_2}{d'_2} + \sigma \frac{(d_1 - f)}{f} = a\gamma \frac{d_2}{d'_2} + \frac{\sigma\gamma}{f} + \sigma \frac{d'_2}{d_2};$$

setzt man $\frac{d_2}{d'_2} = \beta$, so erhält man:

$$O = a\gamma\beta + \frac{\sigma}{\beta} + \frac{\sigma\gamma}{f}.$$

a, γ, σ sind fest gegeben; β, f sind unabhängige Variablen. Die Variablen sind nun so zu wählen, dass die Öffnung O , also der Durchmesser eines Teilstrahles, möglichst klein wird, damit auch der Durchmesser der Linse L und der Küvetten möglichst klein gewählt werden

1) In diesen Formeln bedeutet $a = \frac{58}{600}$ (S. 305); d_1 = Abstand der Öffnung O in L von der Achromatlinse; d'_1 = Abstand ihres Bildes; $\gamma = d_1 - d'_2$ = Abstand von der Kondensorlinse L bis zur Rhombuskante (S. 306 und Fig. 1); f = Brennweite der Achromatlinse. Dass statt des durch den zwischengeschalteten Rhombus gebrochenen Lichtweges die direkte Entfernung d_1 bzw. γ in die Formel eingesetzt werden darf, wird bei der Berechnung des Rhombus gezeigt. Die Umformung kann in folgender Weise ausgeführt werden:

$$a(d_2 - d'_1) \frac{d_1}{d'_1} - a d_1 d_2 \left(\frac{1}{d'_1} - \frac{1}{d_2} \right) = a d_1 d_2 \left(\frac{1}{d'_2} - \frac{1}{d_1} \right),$$

weil ja nach I.

$$\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d'_1} = \frac{1}{f} = \frac{1}{d_2} + \frac{1}{d'_2} \quad \text{also} \quad \frac{1}{d'_1} - \frac{1}{d_2} = \frac{1}{d'_2} - \frac{1}{d_1}$$

ist; nun ist aber

$$a d_1 d_2 \left(\frac{1}{d'_2} - \frac{1}{d_1} \right) = a(d_1 - d'_2) \frac{d_2}{d'_2} = a\gamma \frac{d_2}{d'_2}.$$

Weiterhin folgt aus

$$\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d'_1} = \frac{1}{f}, \quad \text{dass} \quad \frac{d_1}{d'_1} = d_1 \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{d_1} \right) = \frac{d_1 - f}{f}$$

und in gleicher Weise

$$\frac{d'_2}{d_2} = \frac{d'_2 - f}{f}$$

ist; also wird

$$\sigma \frac{d_1}{d'_1} = \frac{\sigma(d_1 - f)}{f} = \frac{\sigma(d_1 - d'_2) + (d'_2 - f)}{f} = \frac{\sigma\gamma}{f} + \frac{\sigma d'_2}{d_2}.$$

Damit ist die Formel für O bewiesen.

kann. Das wird einerseits dadurch erreicht, dass man f möglichst gross nimmt, andererseits dadurch, dass man O als Funktion von β zu einem Minimum macht, also:

$$\frac{\partial O}{\partial \beta} = 0, \text{ d. h. } a\gamma - \frac{\sigma}{\beta^2} = 0, \text{ also } \beta = \frac{d_2}{d'_2} = \sqrt{\frac{\sigma}{a\gamma}}$$

und

$$O = 2\sqrt{\sigma a\gamma} + \frac{\sigma\gamma}{f}.$$

Für die Entfernung der Rhombuskante vom Spalt ergibt sich:

$$d_2 + d'_2 = f \frac{(1 + \beta)^2}{\beta}.$$

Die numerische Berechnung ergibt, wenn $\gamma = 160$ mm, $\sigma = 1$ mm und $a = \frac{58}{600}$ ist, für:

$$\beta = 0.254; d_2 + d'_2 = 6.2f; \sigma' = 3.9 \text{ mm.}$$

Öffnung des Achromaten:

$$o = ad_2 + 2\sigma = a(1 + \beta)f + 2\sigma = 0.121f + 2 \text{ mm;}$$

$$O = 7.88 + \frac{160}{f} \text{ mm.}$$

Daraus ist zu ersehen, dass man, wenn man, um ein kleines O zu bekommen, f sehr gross macht, diesen von $f > 50$ mm an relativ kleinen Gewinn mit einer starken Vergrösserung des Luftweges $d_2 + d'_2$ und der Achromatlinse A erkaufte. Da γ im allgemeinen $= 160$ mm oder mehr ist, wählt man billigerweise $d_2 + d'_2$ ebenfalls in dieser Grössenordnung, also 200 bis 300 mm, das entspricht einem f von etwa 40 bis 50 mm; o wird dann etwa 10 mm, O etwa 12 mm; ein gerade bei der Firma Zeiss auf Lager vorhandener dreiteiliger Kristallquarz-fluoritachromat von 10 mm Durchmesser und 47 mm Brennweite war demnach geeignet. Es ergibt sich damit also für:

I. $\gamma = 160$ mm	II. $\gamma = 600$ mm (bei sehr grossen Schichtdicken)
$\sigma = 1 \text{ mm} \quad \sigma' = 3.9 \text{ mm}$ $\beta = 0.254$ $d_2 + d'_2 = 291 \text{ mm; } d_2 = 59 \text{ mm,}$ $d'_2 = 232 \text{ mm}$ $o = 7.6 \text{ mm}$ $O: \text{Höhe} = 11.3 \text{ mm; Breite} = 4.0 \text{ mm}$	$\sigma = 0.6 \text{ mm} \quad \sigma' = 5.9 \text{ mm}$ $\beta = 0.1015$ $d_2 + d'_2 = 563 \text{ mm; } d_2 = 52 \text{ mm,}$ $d'_2 = 511 \text{ mm}$ $o = 6.2 \text{ mm}$ $O: \text{Höhe} = 19.5 \text{ mm; Breite} = 6.0 \text{ mm}$

2. Rhombus.

Die Parallelseiten des Rhombus bewirken, analog einer in den Strahlengang eingeschalteten planparallelen Platte, eine Parallelverschiebung des Strahles ohne Richtungsänderung. Wie schon erwähnt, ist für unsere Zwecke ein Abstand der optischen Achsen der Teilstrahlenbündel von $l = \text{etwa } 40 \text{ mm}$ erforderlich. Der Brechungsindex von Quarz ist (LANDOLT-BÖRNSTEIN 1923):

$$n = 1.538 \text{ bei } 7950 \text{ \AA}, \quad n = 1.690 \text{ bei } 1850 \text{ \AA}.$$

Die Rhombuswinkel (Fig. 2)

müssen so bemessen sein, dass für alle in Betracht kommenden Wellenlängen der Ablenkungswinkel des gebrochenen Strahles δ kleiner oder gleich dem halben Rhombuswinkel an der Kante ist, auf welcher der Spalt abgebildet wird (siehe Fig. 2); ist δ grösser, so wirkt der Rhombus als Blende. Die

Bestimmung der Rhombuswinkel richtet sich also nach dem Brechungsindex der am stärksten gebrochenen ultravioletten Strahlen, welche Quarz noch durchlässt (1850 \AA). Für die Lichtstrahlen gilt also die Bedingung (siehe Fig. 2):

$$\delta = x - y \leq \varepsilon = 90^\circ - x;$$

usserdem $\frac{\sin x}{\sin y} = n$; $x = \text{Einfallswinkel}$, $y = \text{Brechungswinkel}$. Daraus

$$\sin x = n \sin y = n \sin (2x - 90^\circ) = -n \cos 2x = n (2 \sin^2 x - 1)$$

oder

$$2n \sin^2 x - \sin x - n = 0, \quad \text{also} \quad \sin x = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 8n^2}}{4n}.$$

Für $n = 1.538$ ergibt sich $x = 62.5^\circ$, $y = 35^\circ$. Für $n = 1.690$ ergibt sich $x = 60.5^\circ$, $y = 31^\circ$.

Um mit Rücksicht auf nicht horizontal einfallende Strahlen (siehe unten) noch einen Spielraum zu haben, wurde $x = 59^\circ$ gewählt; also $y = 28^\circ$, $\varepsilon = 31^\circ$. Im Abstand von 4 bis 5 cm von der Rhombuskante, also etwa 270 mm von der Achromatlinse entfernt, ist für I. (S. 308) der Querschnitt eines Teilstrahles: Höhe = 6 mm, Breite = 1.1 mm. Die Überlegungen und die Formeln, die zu diesen Werten führen, sind

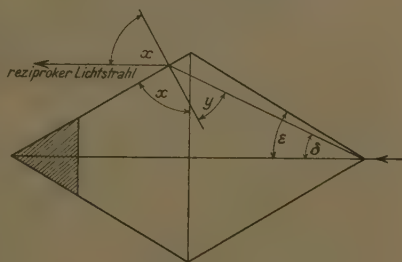


Fig. 2.

analog den im vorigen Abschnitt zur Berechnung von O verwendeten [man betrachtet wieder das von A erzeugte Bild (Eintrittspupille)]. Man kann die Werte auch aus Fig. 2 ablesen. Wenn die optischen Achsen der Teilstrahlen 40 mm Abstand haben sollen, muss der Rhombus also eine Höhe h von mindestens $40 + 2 \cdot \frac{6}{2} \text{ mm} = 46 \text{ mm}$ haben.

Es wurde daher eine Höhe von 48 mm gewählt. Da $\frac{h}{p} = \text{tg } \varepsilon$ ist, wird die Länge des Rhombus $p = 80 \text{ mm}$. Unter dieser Voraussetzung ist dann der Abstand der optischen Achsen für $\lambda = 1850 \text{ \AA}$ 40 mm, für $\lambda = 7950 \text{ \AA}$ 36 mm. Wenn man also einseitig abblendet, dadurch dass man z. B. die Küvetten zu eng aneinander bringt, schwächt man in erster Linie das ultraviolette Ende des Spektrums, im umgekehrten Falle das rote Ende.

Die Dicke des Rhombus muss grösser als 1.1 mm sein und wurde mit Rücksicht auf seine Festigkeit zu 7 mm festgesetzt. Da die Umgebung der einen Spitzkante des Rhombus gar nicht im Strahlengang liegt (siehe Fig. 1), kann diese Rhombuseite 15 mm tief zur Verbilligung abgestumpft sein. Die Gesamtlänge des Rhombus ist dann nur 65 mm.

Es bleibt noch die Frage, inwieweit der nach den Elementargesetzen der geometrischen Optik berechnete Strahlengang, vor allem die Abbildungen mit der Achromatlinse, durch die Zwischenschaltung

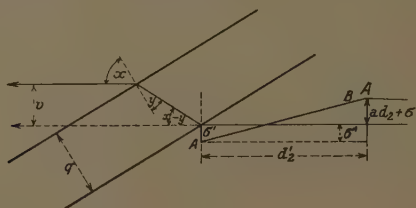


Fig. 3.

des Rhombus verändert wird. Der Rhombus verschiebt die Einzelstrahlen zwar nur parallel, die Verschiebung ist aber vom Einfallswinkel der Strahlen auf den Rhombus abhängig. Aus der Fig. 3 ist leicht abzuleiten, dass für einen Horizontalstrahl die Verschiebung $v = a \frac{\sin(x - y)}{\cos y}$ ist. Bei der Änderung des Einfallswinkels x (im Bogenmass) um Δx wird die relative Änderung der Verschiebung $\frac{\Delta v}{v}$ (durch logarithmisches Differenzieren zu erhalten):

$$\frac{\Delta v}{v} = \cotg(x - y)[\Delta x - \Delta y] + \tg y \Delta y;$$

da $\frac{\sin x}{\sin y} = n$, also $\Delta y = \frac{1}{n} \frac{\cos x}{\cos y} \Delta x$

ist, wird

$$\frac{\Delta v}{v} = \left[\cotg(x - y) + \frac{1}{n} \frac{\cos x}{\cos y} (\tg y - \cotg(x - y)) \right] \Delta x.$$

Es wird dann für $n = 1.538$ und $x = 62.5^\circ$, $y = 35^\circ$ bei einer Wellenlänge $\lambda = 1850 \text{ \AA}$ und ebenso für $n = 1.690$ und $x = 60.5^\circ$, $y = 31^\circ$ bei einer Wellenlänge $\lambda = 7950 \text{ \AA}$:

$$\frac{\Delta v}{v} = 1.47 \Delta x.$$

Für den am meisten gegen die Horizontale geneigten Strahl AB (Fig. 3) ist für I. (S. 308):

$$\Delta x = \Delta \tg x = \frac{\frac{a}{2} d_2 + \sigma + \sigma'}{d_2^2} = \frac{3}{100},$$

im Mittel aber $\frac{2}{100}$; für $\frac{\Delta v}{v} = 1.47 \Delta x$ bedeutet das 3%, im Extremfall 5%. Wie leicht abzuleiten ist, variiert daher die Bildweite bei Zwischenschaltung des Rhombus ebenfalls in diesen Grenzen. Diese Verzerrungen kann man daher vernachlässigen. Man braucht sich also bei der Berechnung des Strahlenganges um die Brechung im Rhombus nicht zu kümmern (vgl. S. 307, Anmerkung).

3. Rotierender Sektor.

Der zur Lichtschwächung des einen Teilstrahles dienende rotierende Sektor ist unmittelbar hinter dem Rhombus eingeschaltet, wo das etwas divergierende Lichtbündel am schmalsten ist. Aus der numerischen Berechnung des Strahlenbündels (S. 308) geht hervor, dass der Sektorauschnitt eine Höhe von mindestens 10 mm haben muss. Es wurde uns ein rotierender Sektor mit messbar verstellbarer Öffnung (Firma Karl Leiss-Berlin) von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, der Sektorauschnitt hat eine Höhe von 19 mm. Im Hinblick auf die Versuche von A. G. WEBER¹⁾ über die Gültigkeit des TALBOTSchen Gesetzes für photographische Platten wurde eine Tourenzahl von 1000 bis 1500 Umdrehungen pro Minute eingehalten.

¹⁾ A. G. WEBER, Ann. Phys. 45, 801. 1914.

Die Sektoröffnungen wurden mit Rücksicht auf die Ausführungen bei der Fehlerdiskussion zwischen 1° bis 210° variiert. Daraus ergibt sich der der Messung zugängliche Bereich der Lichtschwächung des durch die absorbierende Substanz dringenden Strahles zu:

$$\frac{J_0}{J} = \frac{360}{1} \text{ bis } \frac{360}{210}; \quad \lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon = 2.556 \text{ bis } 0.234;$$

$$\lg \lg \frac{J_0}{J} = \lg \varepsilon = 0.408 \text{ bis } 0.369 - 1.$$

Wie aus der Formel des BEER-LAMBERTSchen Gesetzes

$$\lg \lg \frac{J_0}{J} = \lg \varepsilon = \lg k + \lg c + \lg d$$

ersichtlich ist, muss man vor dem Beginn einer Messungsreihe durch Vorversuche die Konzentration c und die Schichtdicke d so auswählen, dass $\lg \varepsilon$ in das der Messung zugängliche Gebiet fällt.

4. Küvetten.

Um Fehler durch Reflexion und Absorption an den Deckblättchen bzw. im Lösungsmittel zu eliminieren, schaltet man, wie oben (S. 304) erwähnt, in einen Vergleichsstrahl eine Küvette mit Lösungsmittel. Die Reflexion an einer Grenzfläche berechnet sich zu (magnetische Permeabilität = 1): $\Re = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$; \Re bedeutet den Bruchteil des reflektierten Lichtes, $\kappa = \frac{kc\lambda}{4\pi \cdot 0.4343}$ (S. 302). Da $\lg \frac{J_0}{J} = kcd$ bei den Absorptionsmessungen immer < 3 , kc bei Schichtdicken von 0.1 bis 5 cm also $< 30 \text{ cm}^{-1}$ bleibt, die Wellenlänge λ aber $< 10^{-4}$ ist, so wird in unserem Falle κ von der Grössenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} , κ^2 ist also gegen $(n \pm 1)^2$ zu vernachlässigen; man darf also unter diesen Umständen $\Re = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$ setzen.

Ganz exakt werden durch die obige Anordnung die durch die Reflexion an den Grenzflächen bedingten Fehler nicht eliminiert, da in die Formel für \Re einerseits n (Quarz \rightarrow Lösungsmittel), andererseits n (Quarz \rightarrow Lösung) eingeht; bei stark absorbierenden Substanzen sind merkliche Differenzen der beiden Brechungsindices zu erwarten (theoretisch: $n^2 = \varepsilon + \kappa^2$, ε = Dielektrizitätskonstante). Da jedoch, wie oben ausgeführt, nur so verdünnte Lösungen zur Messung kommen, dass $kc < 30 \text{ cm}^{-1}$ bleibt, ist der Fehler zu vernachlässigen. Bei Ver-

wendung kleiner Schichtdicken ($1\ \mu$) allerdings und bei Messungen mit homogenen Flüssigkeiten oder festen Körpern muss man die Reflexionsverluste durch Messungsreihen mit zwei verschiedenen Schichtdicken ermitteln.

Da nach I. und II. (S. 308) die breitesten Stellen der Doppelstrahlen an der Kondensorlinse $O = 11.3$ bzw. 19.5 mm sind, wurde für den inneren Durchmesser der Küvettenringe 20 mm gewählt. Nach den Fehlerbetrachtungen (S. 321) muss die Länge von je zwei Küvettenringen nach SCHEIBE¹⁾ auf 1‰ übereinstimmen und bekannt sein. Sie werden verschlossen durch je zwei Kristallquarzplättchen ($25:25$ mm, senkrecht zur optischen Achse auf $10''$ parallel geschliffen mit einer Dicke von 1.5 mm). Die Plättchen wurden jeweils auf die gerade verwendeten Küvettenringe aufgedrückt, es sind also im ganzen nur vier Stück nötig.

Da das durch die Küvetten dringende Lichtbündel etwas divergent ist (siehe Fig. 1), fragt es sich, inwieweit dann eine Schichtdicke definiert werden kann. Zur Klärung dieser Frage betrachtet man am besten wieder den reziproken Lichtweg. Jeder Punkt des Spaltes wird nach unserer Voraussetzung die Spitze des homogenen Lichtkegels, dessen Basis die Kollimatorlinse ist; durch die Öffnung (Apertur) dieses Lichtkegels wird die Helligkeit des betrachteten Spaltpunktes bestimmt. Der Kegel wird durch den Achromaten in einen Kegel transformiert, dessen Spitze und Öffnung das Bild des Spaltpunktes bzw. der Kollimatorlinse ist. Aus I. (S. 308) und den Formeln (S. 307) folgt für das Bild C' (siehe Fig. 4) der Kollimatorlinse C ein Radius

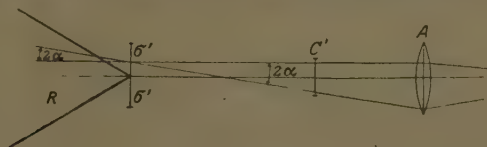


Fig. 4.

von 2.23 mm und ein Abstand von dem Bild des Spaltes von 181 mm. Für die Öffnung des Kegelbildes ergibt sich also $\tan \alpha = \alpha$ (Bogenmass)
 $= \frac{2.23}{181} = 0.0123$. Einen homogenen Strahlenkegel mit derselben Öffnung bildet das Lichtbündel, das, von einem Punkt des Spaltbildes ausgehend, die Küvette durchsetzt, da es ja die Rückverlängerung des

¹⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1330. 1924.

oben beschriebenen Lichtkegels darstellt (siehe Fig. 4). Die einen Bildpunkt des Spaltes beleuchtenden Strahlen des betrachteten Strahlenkegels durchsetzen also die Küvette nicht in ihrer Schichtdicke d ,

sondern in $D = \frac{d}{\cos x}$, wo x von $-a$ bis $+a$ variiert. Da $k = \frac{\lg \frac{J_0}{J}}{c} \cdot \frac{1}{D}$ linear von $\frac{1}{D}$ abhängt, hat man den Mittelwert von $\frac{1}{D} = \frac{\bar{1}}{D}$ als Effektivwert der reziproken Schichtdicke zu bestimmen. Es wird

$$\frac{\bar{1}}{D} = \frac{\int_0^a \frac{\cos x}{d} \cdot \sin x \cdot 2\pi \cdot dx}{\int_0^a 2\pi \sin x \, dx} = \frac{1}{d} \frac{\sin^2 a}{2(1 - \cos a)} = \frac{1}{d} \left(1 - \frac{a^2}{4}\right);$$

der letzte Ausdruck folgt aus dem vorherstehenden durch Reihenentwicklung. Für $a = 0.0123$ findet man, dass $\frac{\bar{1}}{D}$ von $\frac{1}{d}$ nur um $1/200$ abweicht. Eine Korrektur der Schichtdicke ist also nicht nötig.

5. Kondensorlinse.

Für die Weiterverfolgung des reziproken Lichtstrahles vom Spaltbild $2\sigma'$ an der Rhombuskante hat man sich zu erinnern, dass die beiden Spalthälften durch den Rhombus gleichsam so verschoben werden, als ob ihre äusseren Begrenzungen $\frac{46}{2} \text{ mm} = 23 \text{ mm}$ von der Symmetrieachse des Gesamtsystems entfernt sind (S. 310). Für den Abstand gg' der äusseren Begrenzungen der zwei Lichtbündel an der Kondensorlinse L (Fig. 1) ergibt sich dann, nach den Formeln für O (S. 307) berechnet, ein Abstand für I. 50 mm, für II. 52 mm (die Öffnungen O sind ja nach I. 11.2 mm, nach II. 19.5 mm, siehe S. 308, die Abstände der optischen Achsen, also nur noch 38.9 mm bzw. 32.5 mm; die optischen Achsen der Lichtbündel konvergieren also etwas nach der Kondensorlinse zu). Die Kondensorlinse muss also einen Durchmesser von mindestens 55 mm haben; es wurde daher 60 mm festgesetzt.

Die Kondensorlinse erzeugt von den durch den Rhombus gleichsam verschobenen, vorher aneinander grenzenden Spaltbildhälften σ' zwei nun nicht mehr aneinander grenzende Bilder zu beiden Seiten der Symmetrieachse des Systems (Fig. 1) σ'' . Wie aus der Fig. 1 zu

ersehen ist, durchdringen sich die beiden Lichtbündel auf der Symmetrieachse in der Nähe des Brennpunktes etwas innerhalb der Brennweite bei S (Konvergenzfläche); denn die Lichtbündel sind ja fast horizontal, konvergieren aber schwach gegen die optische Achse von L . In S befindet sich die Lichtquelle genau zentriert, und zwar muss sie die Schnittfläche (Konvergenzfläche) ganz ausfüllen, daher hat die Schnittfläche bei S möglichst klein zu sein, was durch einen möglichst kleinen Wert der Brennweite von L erreicht wird. Infolge der Grösse der Kondensorlinse und des notwendigen Abstandes der Mattscheibe von der Lichtquelle beträgt die untere Grenze für die Brennweite der Kondensorlinse 80 mm. Die Schnittfläche bei S hat dann

	Für I.	Für II.
Eine Höhe von	8 mm	4 mm
„ Breite „	2 „	1 „
„ Entfernung von der Linse	63 „	77 „

wie man am einfachsten graphisch durch Konstruktion der Bilder findet (analog Fig. 1).

Auf Grund der Aberration der Randstrahlen, unterstützt durch den Astigmatismus schiefer Büschel, kann man erreichen, dass die für I. etwas gross ausfallende Schnittfläche (8:2 mm) zu einer für die Beleuchtung günstigere Fläche von etwa 4:4 mm verzerrt wird, wenn man, um möglichst grosse Aberration zu bekommen, als Kondensorlinse eine plankonvexe Linse verwendet und dieselbe so aufstellt, dass ihre konvexe Seite der Lichtquelle zugekehrt ist. Mit Rücksicht darauf wurde gemäss der obigen Berechnung eine plankonvexe Kristallquarzlinse mit einer Brennweite von 80 mm und einem Durchmesser von 60 mm verwendet.

6. Mattscheibe und Lichtquelle.

Um kleine Schwankungen und Inhomogenitäten der Lichtquelle, besonders des Eisenbogens auszugleichen, wurde, wie erwähnt, eine Mattscheibe, und zwar eine einseitig mattierte Kristallquarzplatte 50:30 mm, in den Strahlengang zwischen Kondensorlinse und Lichtquelle eingeschaltet. Die mattierte Seite ist der Linse zugewandt, da die Lichtausbeute in diesem Falle grösser ist¹⁾. Durch Näherung der Mattscheibe an die Linse kann die Ausgleicheung — allerdings auf Kosten der Lichtausbeute — verbessert werden²⁾.

¹⁾ K. SCHARM und W. HENSS, Z. wiss. Photogr. **23**, 7. 1925. ²⁾ Im Gegen-

satz zu der Anordnung von SCHEIBE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1330. 1924),

Als Lichtquellen verwenden wir den besonders linienreichen Lichtbogen und den Funken zwischen Eisen, im äussersten Ultraviolett mit Vorteil den Funken zwischen Ferrowolframstücken (90 % W, 10 % Fe).

IV. Aufstellung der Apparatur.

Die Quarzoptik und die Küvetten fertigte nach unseren Angaben die Firma Carl Zeiss-Jena an. Mit ihr wurde die Apparatur vorläufig nach der Berechnung I. aufgestellt.

Der Eisenlichtbogen geht zwischen zwei, in eine mit der Hand regulierbaren Bogenlampe gesteckten, etwa 5 mm voneinander abstehenden Eisenstiften über; ihre Dicke ist 8 mm für den positiven und 6 mm für den negativen Stift. Die Stromstärke beträgt 5 Amp., die Netzspannung 220 Volt, bei 110 Volt funktioniert die Zündung schlecht.

Um die lästigen Metaldämpfe und das grelle Licht abzuhalten, wurde der Eisenbogen in einem mit berusstem Asbest ausgekleideten Holzkasten aufgestellt, wobei zwecks Wärmeisolation zwischen Asbest und Holz ein Luftraum freigelassen wurde. Ein über dem Lichtbogen an der Decke des Kastens angebrachtes Rohr führt zu einem Ventilator (Fig. 6). Als Fenster im Kasten dient die zwischen Kondensorlinse und Lichtquelle angebrachte Mattscheibe.

Es hat sich als notwendig erwiesen, zwecks geeigneter Wärmeableitung die Eisenstäbe 10 bis 14 cm lang, und zwar aus weichem Schmiedeeisen, anzufertigen, und den Bogen, im Gegensatz zu einer gewöhnlichen Bogenlampe, wagrecht brennen zu lassen. Nur dadurch konnten grobe Schwankungen des Lichtbogens vermieden werden. Eine ausreichende Fixierung des schwankenden Lichtbogens liess sich aber erst durch geeignete Regulierung des Luftzuges im Kasten erreichen, und zwar wurde der Luftstrom durch die Wahl der Ansatzstelle des Ventilatorrohres und mit einem über der Lampe angebrachten Asbestflügel so geleitet, dass der Bogen einen leichten Zug nach hinten aufwärts (von der Mattscheibe weg) bekam; dadurch liess sich auch ein Beschlagen der nahen Mattscheibe mit Eisenoxiden vermeiden.

wo die Mattscheibe im Brennpunkt der Kondensorlinse *K* als unmittelbare „Lichtquelle“ dient, wird also bei uns zur Erzielung einer maximalen Lichtausbeute in die Konvergenzfläche *S* in der Nähe des Brennpunktes der Lichtbogen selbst gestellt (vgl. S. 315), während die Mattscheibe zwischen Kondensorlinse und Lichtbogen nur zur beliebig wählbaren Ausgleichung eingeschoben ist.

Die Küvetten sind in einem Halter zwischen Rhombus und Kondensorlinse auf einem Tischchen aufgestellt, der Halter besteht aus zwei Holzbrettchen mit Gummieinlagen, auf welchen die Quarzplättchen weich lagern und mit einer durch die Mitte der Holzbrettchen gesteckten Schraube mit Mutter leicht auf die Küvettenringe gedrückt werden (Fig. 5). Infolge seiner gross gewählten Dimensionen wirkt der Küvettenhalter gleichzeitig als Blende für das von der Mattscheibe allseitig zerstreute Licht. Ausserdem ist zur weiteren Abschirmung schädlichen Lichtes von dem Spektrographen vor die Rhombuskante ein Schirm aus schwarzem Papier (*Sch* in Fig. 2) angebracht, in welchem nur ein Schlitz für das schmale Lichtbündel des Doppelstrahles ausgeschnitten ist.

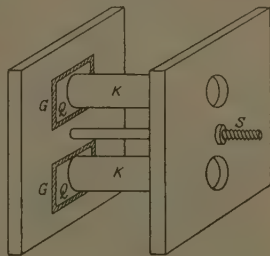


Fig. 5.

Zur Zentrierung der Optik und des Lichtbogens wurde bei der Aufstellung der Apparatur und vor jeder Messung der auch für die Durchrechnung benutzte reziproke Lichtstrahl verwendet. Er wird dadurch erzeugt, dass man an Stelle der Kassette am besten vor den grüngelben, für das Auge empfindlichsten Teil des Spektrums, eine Glühlampe stellt. Das aus dem Kollimatorschlitz austretende Lichtbündel stellt dann den reziproken Lichtstrahl dar; in dessen Strahlengang wurde die Optik gemäss den früheren Berechnungen eingeschaltet; mit Hilfe dieses reziproken Lichtstrahles konnten auch die Rechnungen verifiziert werden. Zur Feststellung des Konvergenzpunktes *S* (Fig. 1) des Doppelstrahles für die Zentrierung des Lichtbogens muss natürlich die streuende Mattscheibe herausgenommen werden. Während der Messung wurden nach je drei bis fünf Aufnahmen Kontrollaufnahmen ohne Küvetten und Sektor gemacht; falls zwei Kontrollaufnahmen ungleiche Schwärzungen der Teilspektren zeigten, wurden die zwischen ihnen liegenden Aufnahmen verworfen.

Die Optik unseres für die Aufnahmen verwendeten Quarzspektrographen ist nicht achromatisch; um ein scharfes Bild über das ganze Spektrum zu erhalten, steht die Kassette schief zur optischen Achse, und ausserdem erhalten die Platten durch eine Führung noch eine kleine Durchbiegung. Die Platten dürfen deshalb nicht dicker als 1 mm sein, bei einem Format von 30:15 cm; da die Kassette verschiebbar ist, kann man eine Serie von 40 bis 50 Spektralaufnahmen

auf eine Platte bringen. Als Plattenmaterial kamen Agfa-Chromosolar- und Extrarapidplatten zur Verwendung. Für das entferntere Ultraviolett ($< 2300 \text{ \AA}$) werden die Platten zweckmässig mit fluoreszierender Vaseline sensibilisiert.

Zur Auswertung, d. h. zur Feststellung der Stellen gleicher Schwärzung diente eine Binokularlupe von Zeiss (Vergrösserung 8:1), welche uns Herr Geh.-Rat SOMMERFELD in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

Zum Schluss müssen noch die zugehörigen Wellenlängen festgestellt werden. Um verschiedenen, bei der Aufstellung einer Dispersionskurve vorkommenden Korrekturen und Unsicherheiten (Temperatureinfluss z. B. bei SCHEIBE, Linsenverstellung) zu entgehen, wurden die Linien aus der Form des Spektrums auf Grund ihrer Gruppenzugehörigkeit in folgender Weise ermittelt;

Mit Hilfe eines Projektionsapparates, mit sehr gut korrigiertem Objektiv, den uns Herr Dr. E. BECKER in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wurde eine Aufnahme des Eisenspektrums in einzelnen Abteilungen 15fach vergrössert auf Streifen aus Bromsilberpapier aufgenommen. Auf diesem Band war der Abstand der etlichen 1000 Linien voneinander so gross, dass es möglich war, an ihren Enden die zugehörigen Wellenlängen einzeln zu notieren. Diese wurden durch den Vergleich nach dem Atlas von FABRY und BUISSON und nach dem Handbuch von KAYSER ermittelt¹⁾. Mit Hilfe dieser Spektraltafeln kann man die fraglichen Linien nach einiger Übung leicht identifizieren.

Messungen im sichtbaren Gebiet kann man auch ohne Zuhilfenahme von photographischen Platten unmittelbar mit dem Auge machen, indem man nach Entfernung der Kassette des Spektrographen das Spektrum mit einem Fernrohr (Vergrösserung 10:1 bis 15:1) beobachtet. Auf diese Weise haben wir unter anderem die Lichtdurchlässigkeit verschiedener Flüssigkeitsfilter gemessen²⁾.

V. Prüfung der Methode an K_2CrO_4 .

Um die Methode und die Apparatur zu prüfen, wurde das Absorptionsspektrum von K_2CrO_4 durchgemessen. HANTZSCH hat festgestellt³⁾, dass eine, einen Überschuss von Alkali enthaltende Lösung

¹⁾ Kürzlich hatte Herr Prof. HENRI aus Zürich die grosse Freundlichkeit, Herrn Prof. FAJANS ein mit seinem Hilgerspektrographen aufgenommenes Eisenspektrum von grosser Auflösung zu überlassen, das uns zur nochmaligen Nachprüfung der Wellenlängenbestimmung sehr wertvoll war. ²⁾ Siehe bei W. STEINER, Z. physikal. Chem. 125, 290. 1927. ³⁾ A. HANTZSCH, Z. physikal. Chem. 72, 262. 1910.

in weiten Grenzen dem BEERSchen Gesetz gehorcht. Das Absorptionsspektrum wurde von v. HALBAN¹⁾ nach der photoelektrischen Präzisionsmethode durchgemessen und von SCHEIBE²⁾ verifiziert. v. HALBAN verwendete eine $1/10000$ mol. Lösung von K_2CrO_4 in einer 0.05 mol. Lösung von KOH . Eine Überschlagsrechnung zeigte, dass bei Verwendung von Schichtdicken von 0.1 bis 5 cm und bei Variationen der Sektoröffnung von 1° bis 180° mit einer $1/1000$ mol. Lösung der in Betracht kommende Teil des Spektrums gut zu fassen war (vgl. S. 312). Wie bei v. HALBAN wurde K_2CrO_4 zur Anal. Kahlbaum und KOH alc. dep. Kahlbaum verwendet.

Zur Prüfung wurden für die von v. HALBAN gemessenen Extinktionskoeffizienten die entsprechenden Sektoröffnungen und Schicht-



Fig. 6. Absorptionsspektrum von Kaliumchromat.

dicken errechnet (Sektoröffnung zwischen 5° und 60° siehe Fehlerdiskussion), hiermit die Aufnahme in beschriebener Weise gemacht und die für die Stellen gleicher Schwärzung ermittelten Wellenlängen mit den von v. HALBAN und SCHEIBE angegebenen verglichen. v. HALBAN gibt z. B. an: Für $k = 985$ ist $\lambda = 3341 \text{ \AA}$. Nach der Formel $\lg \frac{J_0}{J} = kcd$ errechnet sich ($c = 1.1486 \cdot 1/1000$ mol.), wenn für $d = 1.504$ cm genommen wird, $\lg \frac{J_0}{J}$ zu 1.700; $\frac{J_0}{J} = 50.1 = \frac{360^\circ}{7.2^\circ}$; bei einer Aufnahme mit der Sektoröffnung 7.2° fanden wir die Stelle gleicher Schwärzung bei $\lambda = 3340 \text{ \AA}$.

Fig. 6 zeigt eine Reproduktion eines so aufgenommenen K_2CrO_4 -Spektrums.

¹⁾ H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physikal. Chem. 100, 208. 1922.

²⁾ G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 1330. 1924.

Tabelle. Zusammenstellung der Werte von k für K_2CrO_4 .
 d = Schichtdicke in Zentimeter, c = Konzentration in Mol/
 Liter. Werte von v. HALBAN und unsere Werte.

(Die den Werten von v. HALBAN entsprechenden Werte für gleiche $\lg k$ von uns
 sind kursiv gedruckt.)

$\lg k$	v. HALBAN	Unsere Werte				
3.645	3663			3662	3770	
3.517	2806	{	2695	2795	3550	3890
					3550	3890
3.478	2655	{	2630	2828	3530	3914
3.370	2536		2520	2872	3483	3959
3.319	2893	{	2490	2892	3460	3973
			2404	2942	3332	4046
3.123	4046	{	2400	2943	3334	4046
					3380	4046
2.993	3341	{	2361	2970	3340	4088
2.967	2967		2357	2972	3332	4095
		{	2359	2971	3334	4096
				3027	3265	4210
2.697	3027	{		3025	3268	4215
				3056	3210	4359
2.497	3458	{				4359
					3130	4455
2.287	3131	{				4566
2.000						4668
1.699		{				

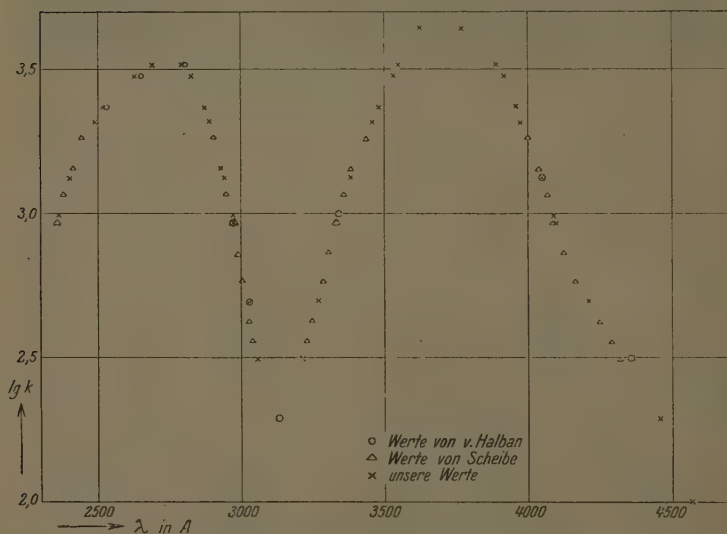


Fig. 7. Absorptionskurve von Kaliumchromat.

Das Resultat der Messungen ist aus der vorstehenden Tabelle und aus der Kurve in Fig. 7 zu ersehen, woselbst die von v. HALBAN, von SCHEIBE und von uns erhaltenen Werte zusammengestellt sind; als Ordinate ist $\lg k$, als Abszisse die Wellenlänge aufgetragen.

Der Fehler ist im Mittel $\pm 1.5 \text{ \AA}$, was einem Fehler im Extinktionskoeffizienten von 1% bis 2% entspricht. In der Umgebung der Extremwerte der Kurve ist die Schwankung 3 bis 4 \AA , in den unteren Teilen der Kurve, wo die Sektoröffnung besonders gross gewählt werden musste, 5 \AA bis 10 \AA (entsprechend der Fehler in k 4%).

Den im Gebiet 4200 \AA bis 4300 \AA herausfallenden Werten von SCHEIBE legt dieser¹⁾ infolge zu geringer Dispersion seines Spektrographen kein Gewicht bei, ebenso erwiesen sich die Werte von v. HALBAN bei 2500 \AA bis 2700 \AA wegen Störung durch falsches Licht als unrichtig²⁾.

VI. Fehlerdiskussion.

Wenn die beiden zu vergleichenden kontinuierlichen Spektren unmittelbar untereinander zu liegen kommen, kann man die gerade noch in der Schwärzung unterscheidbaren Stellen, denen Intensitätsunterschiede von 3% bis 5% entsprechen können (siehe S. 302), zu beiden Seiten der Gleichheitsstellen markieren und den für die Mitte des abgegrenzten Bereiches gültigen Wert der Wellenlänge ermitteln. Da die Absorptionskurve in dem meist nur einige Ångström betragenden Bereich praktisch fast linear verläuft, ist für die so bestimmte Wellenlänge die Fehlergrenze für $\frac{J}{J_0}$ nicht grösser als 1% bis 2%. Bei Verwendung eines rotierenden Sektors kommt als zweite Fehlerquelle die Ungenauigkeit der Einstellung des Öffnungswinkels hinzu. An dem uns zur Verfügung stehenden Sektor kann man den Öffnungswinkel bis auf $\pm 0.2^\circ$ ablesen. Hieraus lässt sich der prozentuale Maximalfehler für den Extinktionskoeffizienten $k \left(= \frac{\Delta k}{k} \cdot 100 \right)$ berechnen. Es ist:

$$kcd = -\lg \frac{J}{J_0}; \quad \ln k = -\ln c - \ln d - \ln \left(\lg \frac{J}{J_0} \right);$$

differenziert:

$$\frac{dk}{k} = - \left(\frac{dc}{c} + \frac{dd}{d} - \frac{dJ}{J} \frac{0.4343}{\lg \frac{J}{J_0}} \right);$$

¹⁾ Privatmitteilung von Herrn Prof. G. SCHEIBE.
J. EISENBRAND, Z. wiss. Photogr. 25, 138. 1928.

²⁾ H. v. HALBAN und

da $\frac{J'}{J_0} = \frac{\alpha}{360}$ ist, wird

$$\frac{dJ}{J} \frac{0.4343}{\lg \frac{J_0}{J}} = \frac{d\alpha}{\alpha} \frac{0.4343}{\lg \left(\frac{360}{\alpha} \right)}$$

Für den Absolutwert des prozentualen Fehlers gilt also:

$$\left| \frac{\Delta k}{k} \cdot 100 \right| = \left| \frac{\Delta c}{c} \cdot 100 \right| + \left| \frac{\Delta d}{d} \cdot 100 \right| + \left| \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \frac{0.4343 \cdot 100}{\lg \left(\frac{360}{\alpha} \right)} \right|$$

Nach den obigen Erläuterungen setzt sich der Fehler für α zusammen aus dem Ablesefehler von $\pm 0.2^\circ$ und aus der durch die relativ geringe Empfindlichkeit der photographischen Platte bedingten Unsicherheit von 2%, also $\Delta \alpha = 0.02 \alpha + 0.2$; somit wird der prozentische Fehler von k = prozentischer Fehler von c + prozentischer Fehler von d + $\frac{(\alpha + 10) \cdot 0.869}{\alpha \lg \left(\frac{360}{\alpha} \right)}$.

Entsprechend dieser Formel zeigt die Kurve (Fig. 8) die Abhängigkeit der prozentischen Fehler von k von dem Sektoröffnungswinkel.

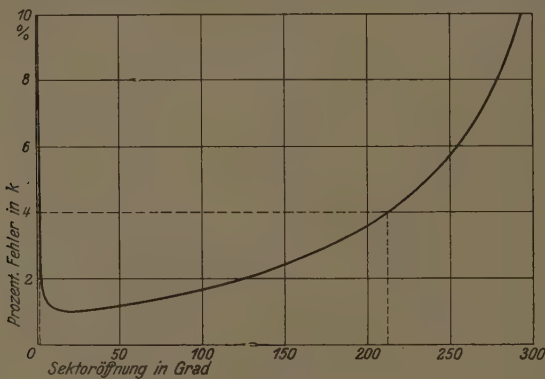


Fig. 8.

Wenn man die Konzentration und die Schichtdicke auf 1‰ genau bestimmt, fällt der bei ihrer Bestimmung gemachte Fehler gegenüber den bei den Intensitätsmessungen verursachten nicht mehr ins Gewicht. Man sieht aus der Fig. 8, dass die k -Werte bei einer Sektoröffnung von 5° bis 80° am besten, nämlich auf 1% bis 1.5% genau

bestimmbar sind, bei kleineren Winkeln wird der prozentische Fehler grösser infolge der stark ins Gewicht fallenden Ungenauigkeit der Winkelbestimmung, bei grösseren Winkeln deshalb, weil $\frac{J}{J_0}$ logarithmisch in die Extinktionsformel eingeht. Jedoch übersteigt er 4% nicht, wenn man nur Öffnungswinkel zwischen 1° und 210° zulässt (siehe Fig. 8). Umgekehrt ergibt sich für λ als Funktion der Extinktion erfahrungsgemäss eine Schwankung von 1 \AA bis 2 \AA bei kleinen Sektoröffnungen (4° bis 60°), bei grösseren Sektoröffnungen und flacheren Stellen der Absorptionskurve 5 \AA bis 10 \AA ; die Extremwerte kann man wegen des meist symmetrischen Baues der Absorptionsbanden als Schnittpunkte der Symmetrielinien der Banden mit der Kurve auf 3 \AA bis 5 \AA genau bestimmen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Optik einer Apparatur zur photographischen Messung von Absorptionsspektren mit einem rotierenden Sektor (Methode ähnlich der von G. SCHEIBE) mit Hilfe des reziproken Lichtstrahlenganges zwecks Erzielung einer maximalen Lichtstärke allgemein berechnet und die Apparatur dementsprechend aufgestellt.

2. Zur Prüfung der Apparatur wurde das Absorptionsspektrum einer K_2CrO_4 -Lösung aufgenommen, das durch die Messungen von v. HALBAN und SIEDENTOPF und von SCHEIBE genau bekannt ist, und befriedigende Übereinstimmung der Werte gefunden.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wiss.
Physikal.-chem. Abteilung.

Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Bromsilberhydrosolen durch adsorbierte Silber- und Bromionen¹⁾.

Von

Hans Fromherz.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 28.)

Inhaltsübersicht.

Im Hinblick auf frühere Beobachtungen über die Veränderung der photochemischen Empfindlichkeit von Silberbromid durch adsorbierte Ionen wurde die Lichtabsorption von bindemittelfreiem kolloidalem Silberbromid in wässriger Lösung untersucht, an welchem einerseits Silberionen, andererseits Bromionen adsorbiert waren. Der diffusen Streustrahlung trüber Medien wurde in geeigneter Weise Rechnung getragen.

I. Einleitung.

Nach H. VOGEL (1863) sind die Silberhalogenide in Gegenwart von Silbernitrat (Silberkörper) lichtempfindlicher, als in Gegenwart von Kaliumhalogenid (Halogenkörper); und zwar findet nach FAJANS, FRANKENBURGER und STEINER²⁾ nicht nur eine Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit, sondern auch eine spektrale Sensibilisierung, d. h. Erweiterung des Empfindlichkeitsgebietes nach längeren Wellen statt.

Diese Ergebnisse, ferner die Beobachtungen von EGGERT und NODDACK³⁾ über die bekannte⁴⁾ Grünempfindlichkeit vorbelichteter Chlorsilbergelatine- und Auskopier(Valenta)emulsionen, machten es

¹⁾ Diss., II. Teil, eingereicht im Juli 1927 an der Universität München. Ein kurzer Überblick über die Versuche dieser und der anschließenden Arbeit wurde auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft 1927 zu Dresden gegeben (vgl. K. FAJANS, H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, Z. Elektrochem. **33**, 548. 1927). Hier seien hauptsächlich die Versuche ausführlich beschrieben, betr. die theoretische Seite sei auf die genannte Arbeit und auf die Abhandlung von K. FAJANS in EDERS Handbuch der Photographie, Bd. II, Kap. 15. 1926 hingewiesen. ²⁾ K. FAJANS, Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. K. FAJANS und W. FRANKENBURGER, Z. physikal. Chem. **105**, 255. 1923. W. FRANKENBURGER, Z. physikal. Chem. **105**, 273. 1923. W. STEINER, Z. physikal. Chem. **125**, 275. 1927. K. FAJANS und W. STEINER, Z. physikal. Chem. **125**, 307. 1927. Siehe auch EDERS Handbuch, vgl. oben.

³⁾ J. EGGERT und W. NODDACK, Z. Physik **31**, 936 bis 937. 1925. ⁴⁾ Siehe EDERS Handbuch der Photographie, Bd. I. 3. Aufl. 1903.

wahrscheinlich, dass die Rolle des Silbernitrats bei der Sensibilisierung von reinem Halogensilber nicht allein die eines chemischen Akzeptors für das bei der Einwirkung des Lichtes entstehende Halogen ist. Vielmehr wurde angenommen¹⁾, dass die in Gegenwart von Silbernitrat an der Oberfläche von Halogensilber adsorbierten Silberionen den Energieverbrauch des primär im Licht stattfindenden Vorgangs (Übergang eines Elektrons von einem Halogen- zu einem Silberion) vermindern.

Ist dies aber der Fall, so sind auch entsprechende Veränderungen im Absorptionsspektrum der Silberhalogenide durch adsorbierte Ionen zu erwarten. Denn nach dem Gesetz von GROTHUS-DRAPER können nur diejenigen Strahlen eine photochemische Reaktion bewirken, die im System absorbiert werden.

Auf derartige Veränderungen weisen Ergebnisse hin, die F. WEIGERT²⁾ gemeinsam mit W. SCHOELLER³⁾ gelegentlich ihrer Untersuchungen über Chlorsilbergelatineauskopieremulsionen nach VALENTA erhalten haben. Sie stellten nämlich fest, dass die Absorption von unbelichteten und belichteten, elementares Silber enthaltenden Emulsionen, nach dem Auswaschen der löslichen farblosen Bestandteile (Silbernitrat, NaHCO_3 , Alaun, organische Säuren) nach kurzen Wellenlängen verschoben wird.

Ob jedoch bei diesen Veränderungen eine Beeinflussung der Absorption des Chlorsilbers durch adsorbierte Silberionen eine Rolle spielt, ist wegen der Kompliziertheit des Systems schwer zu beurteilen. Die Autoren deuten sie als eine Beeinflussung der Absorption des metallischen Silbers durch die nahe benachbarten Moleküle der löslichen Stoffe (Veränderung der „optischen Packungsdichte“).

II. Allgemeines über die Versuche.

Um messbare Effekte einer Beeinflussung der Lichtabsorption durch adsorbierte Ionen zu erhalten, muss man Systeme mit möglichst grosser Oberfläche heranziehen. Es war daher naheliegend, kolloidales Halogensilber zu verwenden, das man sowohl bei einem Überschuss von Silberionen (Silberkörper), als auch von Halogenionen (Halogenkörper) herstellen kann.

Um etwaige Störungen durch Beimengung fremder Stoffe zu vermeiden, waren wir bestrebt, die Absorptionsmessungen zuerst an

¹⁾ Siehe Anm. 2 auf S. 324. ²⁾ F. WEIGERT, Z. Physik 3, 437. 1920.

³⁾ W. SCHOELLER, Diss., S. 53. Leipzig 1921.

bindemittelfreien Halogensilberhydrosolen vorzunehmen; auch ist bei diesen Systemen die Lichtempfindlichkeit relativ gering. Jedoch standen der Untersuchung von vornherein grosse experimentelle Schwierigkeiten insofern gegenüber, als einerseits die stetig mit bedeutender, und zwar beim Silberkörper und Halogenkörper mit verschiedener Geschwindigkeit stattfindende Koagulation, und andererseits die gegenüber der schwachen Eigenabsorption von Silberhalogenid stark vorherrschende Lichtschwächung durch diffuse Streustrahlung des Lichtes in kolloidalen Lösungen (Rayleighstrahlung) wenig Aussicht auf Erzielung brauchbarer Resultate bot.

Versuchsweise angesetzte Bromsilberkolloidlösungen zeigten im Reagenzglas, das zur Abschirmung des Seitenlichtes mit schwarzem Papier umhüllt war, in der Durchsicht die rotgelbe Farbe des Abendrots, die stetig, beim Silberkörper schneller als beim Bromkörper, in ein dunkles Rot überging; schliesslich wurde die Lösung ganz undurchsichtig.

Die unter sonst gleichen Bedingungen mit Chlorsilber angesetzten Lösungen gaben die gleichen Effekte, koagulierten aber bedeutend rascher. Daher wurden die weiteren Versuche nur mit Silberbromid gemacht.

Es war klar, dass unter diesen Umständen nur unter folgenden Bedingungen an Vergleichsmessungen zu denken war:

1. Die Korngrösse der beiden zu vergleichenden Körper, die für die stark hervortretende Streustrahlung massgebend ist, muss möglichst gleich sein, damit neben der überwiegenden scheinbaren Extinktion durch Streuung die Eigenabsorption, bzw. deren Änderung überhaupt feststellbar wird.

2. Die Koagulationsgeschwindigkeit muss möglichst klein gemacht werden.

3. Sie muss für beide Körper so nahe übereinstimmen, dass während einer 2 bis 3 Stunden dauernden Durchmessung der Spektren die Korngrössen der zu vergleichenden Körper nicht verschieden werden.

4. Die Konzentration der kolloidalen Lösungen muss so gewählt werden, dass das interessierende Gebiet (nahes Ultraviolett und sichtbarer Teil des Spektrums) der Messung mit den verfügbaren Schichtdicken und Sektoröffnungen zugänglich ist (vgl. die vorausgehende Arbeit III. 3.). Vorversuche ergaben, dass sich $\frac{1}{1000}$ mol. Lösungen am besten eigneten.

III. Voruntersuchung über die Koagulation von Bromsilberhydrosolen.

Für die Untersuchung der Koagulation der Silberbromidsol-
e zwecks Erfüllung der unter II. auseinandergesetzten Bedingungen
waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

Durch visuelle Beobachtung der Trübung eines Kolloids liess sich
leicht das Ergebnis früherer Untersuchungen¹⁾ bestätigen, dass die
Koagulationsgeschwindigkeit sich mit der Zeit einem kleinen Grenz-
wert (der auch praktisch Null sein kann) nähert.

Ausserdem hat LOTTERMOSER²⁾ festgestellt, dass die Beständigkeit
von Silberjodidkolloiden von dem Überschuss an *Ag*- bzw. *J*-Ionen
abhängt; je grösser der Überschuss, desto geringer die Koagulations-
geschwindigkeit.

Die Aufgabe bestand also darin:

1. die Zeit zu finden, nach welcher die Koagulationsgeschwindig-
keit genügend klein oder praktisch gleich Null geworden ist, und
2. durch Wahl entsprechender Ionenüberschüsse die Koagulations-
geschwindigkeit des Silberkörpers und des Bromkörpers so zu steuern,
dass ihr „Koagulationsgrad“, d. h. die Korngrösse der kolloidalen Teil-
chen und die durch sie bedingte Trübung in dieser Zeit möglichst
gleich ist.

1. Methode.

Es handelte sich nun darum, mit Hilfe einer einfachen Methode
die Koagulationsgeschwindigkeit bzw. den Koagulationsgrad zu messen.
Die bewährten Methoden: Teilchenzählung im Ultramikroskop³⁾ und
die Messung der Trübung mit der Photozelle²⁾ waren für die nurnmehr
der Orientierung dienenden Versuche zu kompliziert und zu zeit-
raubend, ausserdem wegen der notwendigen starken Lichtintensitäten
im Falle des lichtempfindlichen Bromsilbers auch nicht einwandfrei.

Hingegen erwies sich für die Beurteilung der Koagulations-
geschwindigkeit die Änderung der Farbe bzw. der Lichtdurchlässig-
keit der rotgelben Sole als geeignetes Kriterium. Wie im Abschn. IV
näher ausgeführt wird, ist nämlich bei konstant gehaltener Konzen-
tration des *AgBr* die Lichtextinktion durch Streuung (Trübung) in
einer bestimmten Schicht des Sols proportional dem Teilchen-
volumen, das man als Mass der Korngrösse, also des Koagulations-

¹⁾ Siehe H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. 2. Aufl. S. 597. 1922. ²⁾ A. LOTTER-
MOSER, Kolloid-Ztschr. 15, 145. 1914. ³⁾ R. ZSIGMONDY, Z. physikal. Chem. 92,
100. 1918.

grades ansehen kann. Zur Messung diente ein Colorimeter nach der Anordnung von DUBOSCQ, das uns von der Firma Ernst Leitz-Wetzlar in dankenswerter Weise überlassen wurde, in welchem durch die zwei zu vergleichenden Lösungen eine gleichmässig beleuchtete Milchglasscheibe anvisiert wird und die beiden Gesichtsfelder durch Variation der Schichtdicken auf gleiche Helligkeit oder besser gleiche Farbe gebracht werden können. In diesem Fall gilt für die Extinktion $\varepsilon_1 = \alpha_1 d_1 = \alpha_2 d_2 = \varepsilon_2$; also $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{d_2}{d_1}$; $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ stellt das Verhältniss der Extinktionen oder der ihnen entsprechenden Koagulationsgrade der Lösungen dar.

Durch eine einfache Vorrichtung gelang es, die das Auge stark ermüdenden Helligkeitsmessungen, die infolge der Flachheit der Absorptionskurve nur von geringen Farbänderungen begleitet wurden, durch eine empfindlichere und bequemere

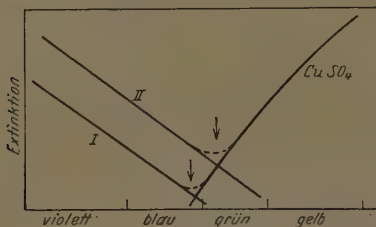


Fig. 1.

Feststellung der Farbgleichheit zu ersetzen: addiert man nämlich zu der von Rot nach Violett ansteigenden Absorptionskurve der kolloidalen Lösungen eine andere von Violett nach Rot ansteigende Absorptionskurve (z. B. durch Vorschaltung eines entsprechenden Filters vor die anvisierte Milchglasscheibe), so resultiert (siehe Fig. 1) eine Absorptionskurve mit einem Minimalwert der Absorption bei mittleren Wellenlängen; dieses Minimum bewegt

sich zugleich mit dem optischen Schwerpunkt für das Auge bei kleinen Schichtdicken (Kurve 1) der kolloidalen Lösungen nach Blau, bei grösseren Schichtdicken (Kurve 2) mehr nach Rot. Wie aus der Kurve ersichtlich ist, liegt es nahe, einen ins Auge fallenden Umschlag von Blau nach Grün zu erstreben. Besonders geeignet erwies sich hierfür als Lichtfilter eine 5 cm dicke Schicht einer gesättigten Lösung von Kupfersulfat, die eine vom Blau bis ins Ultrarot ansteigende Absorptionskurve besitzt¹⁾. Die Lösung wurde in einer grossen Küvette unmittelbar vor die Milchglasscheibe gebracht.

Diese Vorrichtung erlaubt eine schnelle und für die bezweckte Orientierung genügend genaue Messung des Koagulationsgrades (Fehlergrenze etwa 5%).

Für die Versuche wurden als Urlösungen $\frac{1}{20}$ mol. AgNO_3 und $\frac{1}{20}$ mol. KBr verwendet. Mit Hilfe der Titrationsmethode mit Fluorescein als Indicator²⁾ wurde festgestellt, dass die Lösungen auf $\frac{1}{100}$ aufeinander abgestimmt waren.

¹⁾ F. MARTENS und F. GRÜNBAUM, Ann. Phys. 12, 1004. 1903. ²⁾ K. FAJANS und O. HASSEL, Z. Elektrochem. 29, 495. 1923. K. FAJANS und H. WOLFF, Z. anorgan. Chem. 137, 221. 1924. J. M. KALTHOFF, Massanalyse (1928).

2. Abhängigkeit des Koagulationsgrades von der Zeit.

Die Versuchslösungen wurden in folgender Weise hergestellt: Zu 50 cm³ Wasser¹⁾ in einem Erlenmeyerkolben von nur²⁾ 60 cm³ Inhalt wurden z. B. zur Herstellung eines Bromkörpers aus einer Pipette 2 cm³ *KBr*-Lösung, sodann unter Rühren mit einem Glasrührer aus einer Pipette 1 cm³ *AgNO*₃-Lösung hinzugefügt.

Das Wasser und die verwendeten Lösungen waren durch 1 Tag langes Stehen im Versuchszimmer auf gleiche Temperatur gebracht. Während sämtlicher Versuche wurde die Zimmertemperatur zwischen 21° und 22° gehalten und die Versuchslösungen nur schwachem künstlichem Licht ausgesetzt.

Zur Messung der Änderung des Koagulationsgrades mit der Zeit wurden in bestimmten Zeitabschnitten Proben der Versuchslösung in die eine Küvette des Colorimeters gegeben.

In die andere Küvette kamen Proben eines zu Beginn der Messung bereits 48 Stunden alten, in gleicher Weise hergestellten Sols des Bromkörpers, das als Vergleichslösung diente. Durch Feststellung der Schichtdicken, für welche die Gesichtsfelder die gleiche Farbe zeigten, konnte somit (vgl. S. 328) der relative Koagulationsgrad α , bezogen auf die Vergleichslösung ($\alpha_2 = 1$) bestimmt werden.

Obwohl dieses 48 Stunden alte Sol nicht ganz stabil war, wie es eigentlich von einer Bezugslösung zu fordern wäre, sondern langsam, aber stetig weiter koagulierte (vgl. Fig. 2), liess es sich doch vorteilhaft als Vergleichslösung verwenden; es ist nämlich für die schnell auszuführenden Messungen wesentlich, dass der Farbton (Form der Absorptionskurve) der zu vergleichenden Lösungen derselbe ist. Aus diesem Grunde war z. B. eine *K*₂*CrO*₄-Lösung als Vergleichslösung nicht geeignet, da ihr Farbton natürlich nicht ganz gleich demjenigen der Halogensilbersole und der Vergleich daher für das Auge mühsam ist. Man hat jedoch noch zu untersuchen, um welchen Betrag sich der Koagulationsgrad der Bezugslösung im Lauf der Zeit ändert. Dies wurde — für die nur zur Orientierung dienenden Versuche mit genügender Genauigkeit — in der Weise festgestellt, dass ein 48 Stunden altes, mit einem in derselben Weise hergestellten (2 cm³ $\frac{1}{20}$ mol. *KBr*: 1 cm³ $\frac{1}{20}$ mol. *AgNO*₃ auf 60 cm³ Wasser, siehe oben), aber 72 Stunden alten

1) Für diese und alle folgenden Versuche wurde doppelt destilliertes, sogenanntes Leitfähigkeitswasser verwendet. 2) Zur Erzielung einer möglichst kleinen Grenzfläche: Flüssigkeit—Luft; andernfalls traten grosse Schwankungen der Messresultate infolge Koagulation von der Grenzfläche aus auf.

Sol des Bromkörpers im Colorimeter verglichen wurde. Dabei wurde festgestellt, dass der Koagulationsgrad des 48 Stunden alten Sols sich in weiteren 24 Stunden um etwa 13% ändert. Wurden nur $1.1 \text{ cm}^3 \text{ KBr}$ auf $1 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ verwendet, so ergab sich ein Zuwachs von 14% in den weiteren 24 Stunden. Zwei entsprechende Vergleiche für den Silberkörper (in beiden $2 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3 : 1 \text{ cm}^3 \text{ KBr}$) ergaben 21% und 25% Anstieg, entsprechend der schon früher erwähnten (unter II.) geringeren Stabilität des Silberkörpers.

Es mussten also die Werte des gefundenen Koagulationsgrades α (siehe oben) um den Betrag von 13% in 24 Stunden, also um 0.54% pro Stunde, entsprechend dem Zeitpunkt der Messung korrigiert werden. Die so erhaltenen Werte sind in der Kurve (Fig. 2) eingetragen¹⁾.

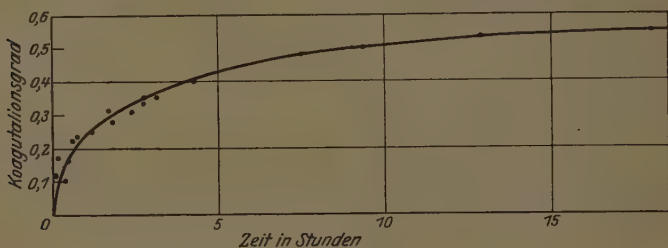


Fig. 2.

Aus der Kurve ist zu ersehen, dass der oben gefundene Grenzwert der Koagulationsgeschwindigkeit von 0.54% pro Stunde 12 bis 14 Stunden nach der Herstellung des Sols bereits erreicht wird. Man kann also nach 12 bis 14 Stunden die Sole zur Messung verwenden, da eine Änderung der Trübung bzw. der Extinktion um etwa 1% (bzw. 2% beim Silberkörper) während einer etwa 2 Stunden dauernden Aufnahme der Absorptionskurve, da innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegend, nicht stört.

3. Abhängigkeit des Koagulationsgrades vom Überschuss an AgNO_3 bzw. KBr .

Die zweite Aufgabe bestand nun noch darin, durch geeignete Dosierung des überschüssigen AgNO_3 bzw. KBr die Koagulationsge-

¹⁾ Beiläufige Versuche mit dem bedeutend viskoserem Glycerin als Dispersionsmittel (Zähigkeit 10 bis 20mal grösser als für Wasser) zeigten, dass darin die Koagulationsgeschwindigkeit gegenüber der in Wasser nur auf ungefähr die Hälfte reduziert wird.

schwindigkeit vom Silberkörper und Bromkörper so gegeneinander abzugleichen, dass beide nach 12 bis 14 Stunden angenähert denselben Koagulationsgrad, also angenähert dieselbe Korngrösse haben. Zu diesem Zweck wurden mehrere Serienversuche in folgender Weise ausgeführt:

In gleichgeformte (vor allem hinsichtlich der Öffnung) Erlenmeyerkölbchen von 60 cm³ Inhalt wurde zu je 50 cm³ Wasser in einen Teil der Kölbchen, und zwar immer aus derselben Pipette, je 1 cm³ der $\frac{1}{20}$ mol. $AgNO_3$ -Lösung, in einen anderen Teil je 1 cm³ der $\frac{1}{20}$ mol. KBr -Lösung gegeben, und dazu noch aus einer geeigneten Messbürette ein Zuschuss von 0.01 bis 3.00 cm³ derselben Lösung. Aus der vorher benutzten 1 cm³-Pipette (um nicht durch Eichfehler der Pipetten systematische Fehler zu bekommen) wurde dann unter möglichst gleich-

Nr.	Menge $\frac{1}{20}$ mol. Lösung in Kubikzentimeter		Schichtdicke in Millimeter im Colorimeter		Relativer Koagulationsgrad bezogen auf Nr. 1
	$AgNO_3$	KBr	Vergleichs- lösung d_1	Versuchs- lösung d_2	
1	2.00	1.00	—	—	1.00
2	2.00	1.00	9.8	10.0	0.98
3	1.00	2.00	(5.0	10.0	0.50)
4	1.00	2.00	3.9	10.0	0.37
5	1.00	2.45	3.5	10.0	0.34
			3.6	10.0	
			3.2	10.0	
6	1.00	1.10	misslungen		0.58
7	1.00	1.08	5.8	10.0	
8	1.00	1.05	9.9	10.0	0.99
9	1.00	1.02	6.9	2.5	2.75
			13.8	5.0	
			27.4	10.0	
			6.8	2.0	
10	1.00	1.00	13.7	4.0	3.4
					teilweise ausgeflockt
11	1.56	1.00	9.8	10.0	0.98
12	1.40	1.00	16.0	10.0	1.61
			8.1	5.0	
13	1.305	1.00	12.0	10.0	1.20
14	1.20	1.00	13.0	10.0	1.30
15	1.15	1.00	13.3	10.0	1.33
16	1.10	1.00	13.5	10.0	1.35
17	1.08	1.00	14.0	10.0	1.40
18	1.05	1.00	17.0	10.0	1.70
19	1.02	1.00	ausgeflockt		1.00
20	1.80	1.00	10.0	10.0	
21	3.00	1.00	10.0	10.0	1.00

Bei 10 wurde ein Kölbchen mit weiterem Hals verwendet.

artigem Rühren mit einem Glasrührer 1 cm³ *KBr*- bzw. *AgNO*₃-Lösung eingegossen und die Lösungen 12 bis 14 Stunden im Dunkeln erschütterungsfrei stehen gelassen; daraufhin wurde ihr Koagulationsgrad im Colorimeter verglichen. Bezugslösung, die auch als Vergleichslösung im Colorimeter diene (Koagulationsgrad = 1), war immer ein Silberkörper mit 100 Molprozent, also 1 cm³ Überschuss an *AgNO*₃; diese Lösung wurde immer zusammen mit einer Serie angesetzt.

Nach einiger Übung in den nötigen Operationen war die Reproduzierbarkeit der Versuche recht gut. Voraussetzung war aber neben

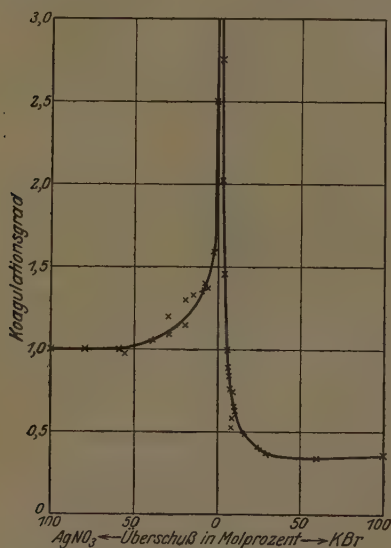


Fig. 3.

aufgetragen, als Ordinate der Koagulationsgrad, bezogen auf den Silberkörper mit 100 Molprozent Überschuss an *AgNO*₃ als Einheit.

Die Kurve hat im Äquivalenzpunkt ein Maximum: Hier findet schnelle Flockung statt. Nach beiden Seiten fällt der Koagulationsgrad als Funktion der Ionenüberschüsse sowohl von *AgNO*₃, als auch von *KBr* und strebt beiderseits einem Grenzwert zu. Die Kolloidoberfläche ist also hier offenbar an schützenden Ionen gesättigt. Die Schutzwirkung der Bromionen ist, wie ersichtlich, wesentlich grösser als die der Silberionen. Diese Effekte entsprechen den Ergebnissen, die

dem Temperatenausgleich der verwendeten Geräte und Flüssigkeiten die möglichst genaue Formgleichheit der Erlenmeyerkölbchen; mit Solen, die in einem etwas weiteren Kölbchen angesetzt waren, wurden reproduzierbar abweichende, und zwar höhere Werte erhalten; die Flüssigkeit hatte in dem betreffenden Kölbchen eine grössere Grenzfläche gegen Luft.

Als Beispiel eines der Serienversuche diene vorstehende Tabelle.

Das Resultat aller Versuche ist in Fig. 3 zusammengefasst. Als Abszissen sind die Überschusskonzentrationen von *AgNO*₃ (nach links), bzw. von *KBr* (nach rechts) in Molprozent

LOTTERMOSER¹⁾ anlässlich seiner Untersuchungen über die Stabilität von AgJ -Solen erhielt. An den Stellen gleicher Ordinaten kann man die Zusammensetzung entsprechender Sole des Brom- und Silberkörpers von gleichem Koagulationsgrad ablesen. Das stabilste Paar ist, wie ersichtlich, ein Silberkörper mit mehr als 90 Molprozent Überschuss an $AgNO_3$ (also z. B. die Bezugslösung mit 100 Molprozent) und ein Bromkörper mit 5.0 Molprozent überschüssigem KBr . Mehrere analoge Kontrollversuche mit grösseren Ansätzen von Solen dieser, aus der Kurve abgelesenen Zusammensetzung, nämlich mit 250 cm³ Wasser, 10 cm³ $\frac{1}{30}$ mol. $AgNO_3$, 5 cm³ $\frac{1}{20}$ mol. KBr einerseits und 5.25 cm³ $\frac{1}{20}$ mol. KBr , 5 cm³ $\frac{1}{20}$ mol. $AgNO_3$ andererseits, in Erlenmeyerkolben von 300 cm³ Inhalt zeigten, dass diese beiden Sole nach 12 bis 14 Stunden wirklich praktisch den gleichen Koagulationsgrad besaßen.

Während dieser letztbeschriebenen Versuche konnte man leicht beobachten, dass die Koagulation für die beiden Körper nicht in der gleichen Weise vor sich ging, vielmehr trübte sich der Bromkörper

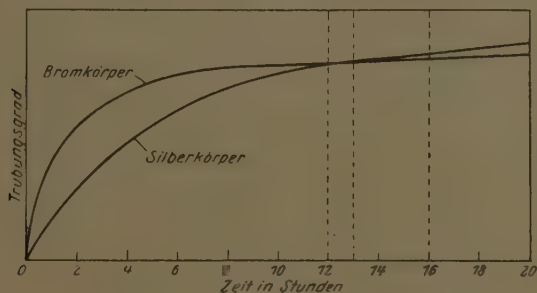


Fig. 4.

anfangs schneller, seine Trübungsgeschwindigkeit strebte aber rasch ihrem Grenzwert zu (13% Steigung in 24 Stunden, vgl. Abschn. 2), während der Silberkörper eine anfangs langsamere Koagulation zeigte, deren Geschwindigkeit aber nach dem höheren Grenzwert von etwa 25% Steigung in 24 Stunden (vgl. Abschn. 2) konvergierte. Die beiden Konzentrations-Zeitkurven haben also den in Fig. 4 schematisch gezeichneten Verlauf. Zwischen 12 bis 16 Stunden nach dem Ansetzen haben

¹⁾ A. LOTTERMOSER, W. SEIFERT UND W. FORSTMANN, Kolloid-Ztschr., ZSIGMONDY-Festschrift, S. 232. 1925.

die Sole, wie ersichtlich, annähernd den gleichen Koagulationsgrad. In dieser Zeit mussten also die Absorptionsmessungen gemacht werden.

In dieser Voruntersuchung über die Koagulationsgeschwindigkeit der Bromsilberhydrosole in Abhängigkeit vom Alter und der Zusammensetzung der Sole gelang es also, geeignete, genügend stabile Sole zu erhalten, deren Teilchengrösse einerseits während der Absorptionsmessungen keine störende Veränderung (1% bis 2%) erfuhr, andererseits für Silber- und Bromkörper als wenigstens angenähert gleich angesehen werden konnte. Somit war die Grundlage für die vergleichenden Absorptionsmessungen geschaffen.

Es blieb nun noch die Frage, in welcher Weise die durch die Beugung des Lichtes in trüben Medien hervorgerufene scheinbare Absorption die Beurteilung der Eigenabsorption der Systeme stören könnte, vor allem, wie sich eine etwaige kleine Differenz der Teilchengrößen der zu vergleichenden Silber- und Bromkörper, die ja nach den obigen Ausführungen nur annähernd gleich gemacht werden können, auswirkt.

IV. Die Beugung des Lichtes in trüben Medien (Streustrahlung).

Unter Beschränkung auf nicht absorbierende Teilchen, die physikalisch unendlich klein gegen die Wellenlänge des erregenden Lichtes sind, gelangte LORD RAYLEIGH¹⁾ zu folgender Formel für die gesamte in der Zeiteinheit pro Zentimeter Lichtweg abgebeugte Strahlungsenergie E :

$$E = - \frac{dJ}{dx} = \frac{Nv^2}{\lambda^4} \cdot \frac{24\pi^3}{1000} \cdot J \cdot \left[\frac{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 + 2} \right]^2; \quad (I)$$

in dieser Formel bedeutet:

x = den Lichtweg,

λ = die Wellenlänge im Dispersionsmittel,

v^2 = das mittlere Quadrat des Volumens der Teilchen in Kubikzentimeter,

J = die Intensität des erregenden Lichtes,

N = die Zahl der Teilchen im Liter,

n und n_1 = die Brechungsindices von Dispersionsmittel und Teilchen.

Wenn weiterhin bedeutet:

C = Konzentration in Gramm/Liter,

s = die spezifische Dichte,

¹⁾ LORD RAYLEIGH (J. W. STRUTT), Philos. Mag. (5) 47, 377. 1899. Siehe auch FREUNDLICH, Kapillarchemie. S. 518. 1922.

so kann man setzen:
$$N = \frac{\text{Konzentration der Teilchen}}{\text{Masse der Teilchen}} = \frac{C}{v \cdot s}. \quad (\text{II})$$

Einsetzen von (II) in (I) ergibt:

$$-\frac{dJ}{dx} = JC \cdot \left[\frac{v}{\lambda^4} \cdot \frac{24 \pi^3}{1000 \cdot 5} \cdot \frac{\left[\left(\frac{n_1}{n} \right)^2 - 1 \right]^2}{\left(\frac{n_1}{n} \right)^2 + 2} \right] = J C k'. \quad (\text{IIIa})$$

Aus dieser Formel sieht man, dass die Intensität der Streustrahlung bei konstant gehaltener Konzentration an kolloidaler Substanz ($C = \text{const}$) dem mittleren Teilchenvolumen v direkt proportional ist. Ausserdem ändert sie sich umgekehrt mit der 4. Potenz der Wellenlänge; der Ausdruck in eckigen Klammern, der ja eine bei der Formel für die spezifische Refraktion vorkommende Form hat, ändert sich nur wenig mit der Wellenlänge.

Um nun die scheinbare Absorption durch Streustrahlung $E = -\frac{dJ}{dx}$ mit der durch das BEER-LAMBERTSche Gesetz in der von uns benutzten Form (vgl. vorhergehende Arbeit, Abschn. II; c = Konzentration in Mol/Liter)

$$J = J_0 \cdot 10^{-kcx} \quad (\text{IVa})$$

oder differenziert:
$$-\frac{dJ}{dx} = Jc \cdot k \quad (\text{IVb})$$

zu vergleichen, hat man in (IIIa) nur die Molkonzentration $c = \frac{C}{M}$ (M = Molekulargewicht) einzuführen:

$$-\frac{dJ}{dx} = Jc \cdot k' M. \quad (\text{IIIb})$$

Vergleicht man (IIIb) mit (IVb), so sieht man, dass dem Extinktionskoeffizienten k der Ausdruck

$$k' \cdot 0.4343 = \frac{v}{\lambda^4} \cdot \frac{24 \cdot 0.4343 \cdot \pi^3 \cdot M}{1000 \cdot 5} \cdot \frac{\left[\left(\frac{n_1}{n} \right)^2 - 1 \right]^2}{\left(\frac{n_1}{n} \right)^2 + 2} = k_{\text{sch}} \quad (\text{V})$$

entspricht.

k_{sch} kann also als „scheinbarer Extinktionskoeffizient“ aufgefasst werden¹⁾.

¹⁾ N. B. nur innerhalb gewisser Grenzen: Der Strahlengang muss bei Trübungsmessungen in den zu vergleichenden Lösungen möglichst identisch sein; man kann daher nicht sehr grosse Schichten mit kleinen vergleichen.

Die Diskussion der von MIE¹⁾ abgeleiteten allgemeinen Formeln ist kompliziert. Für Teilchen allerdings, deren Radius $r < 1800 \text{ \AA}$ ist, wird nur der Ausdruck

$\left[\frac{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 + 2} \right]^2$ in noch verhältnismässig einfacher Weise durch korrigierende Funktionen des Verhältnisses $\frac{\text{Teilchenradius}}{\text{Wellenlänge}} = \frac{r}{\lambda}$ modifiziert. Eine wesentliche Folge davon ist, dass die $\lg k_{\text{sch}} - \lg \lambda$ -Kurve, die, wie unten noch näher ausgeführt wird, nach der Formel von RAYLEIGH als Gerade mit der Steigung 4 nach dem Ultraviolett ansteigt, daselbst ein Maximum besitzt, und zwar an einer Stelle, wo die Teilchengrösse in einem für jeden Stoff charakteristischen Verhältnis zur Wellenlänge steht [z. B. bei Au ist $\frac{2r}{\lambda} = 0.324^1)$].

Der Einfluss der Eigenabsorption der Sole ist in übersichtlicher Weise dadurch gekennzeichnet²⁾, dass in die Formel (V) statt des gewöhnlichen Brechungsindex der Kolloidteilchen n_1 der komplexe Brechungsindex $n_1 - i\kappa = m_1$ (vgl. vorangehende Arbeit, Abschn. II) eingeht. Für physikalisch unendlich kleine, aber absorbierende Teilchen, wird die RAYLEIGHsche Formel dahin geändert, dass statt des Aus-

druckes $\frac{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 + 2}$ [Formel (V)] der absolute Betrag von $\frac{\left(\frac{m_1}{n}\right)^2 - 1}{\left(\frac{m_1}{n}\right)^2 + 2}$ steht.

Wenn dieser Faktor mit der Wellenlänge nicht sehr variiert, bleibt die charakteristische Abhängigkeit der Streustrahlung von der Wellenlänge $\left(\text{prop. } \frac{1}{\lambda^4}\right)$ bestehen; bei Metallen z. B. ist diese Voraussetzung nicht erfüllt; κ hat dieselbe Grössenordnung wie n_1 und ändert sich stark mit der Wellenlänge. Bei den uns interessierenden Silberhalogeniden sind aber die κ 200 bis 1000mal kleiner als bei den Metallen.

Z. B. ist bei 4200 \AA für:

Gold $\kappa = 1.72$,	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{siehe} \\ \text{LANDOLDT-} \\ \text{BÖRNSTEIN.} \end{array}$
$n = 1.24$ (intrapol),	
Bromsilber $\kappa = 3.01 \cdot 10^{-3}$ (nach Abschnitt II, Anm. der vorigen Arbeit umgerechnet),	
$n = 2.39$ (extrapoliert),	

Demnach kommt bei unseren Versuchen den κ nur die Bedeutung kleiner, unwesentlicher Korrektionsglieder in der Formel (V) zu.

¹⁾ G. MIE, Ann. Phys. 25, 377. 1908.
Trans. 203, 385. 1904. 205, 237. 1908.

²⁾ J. C. MAXWELL-GARNETT, Phil.

Das gleiche gilt übrigens auch für die bei groben Teilchen mehr hervortretende¹⁾ diffuse Reflexion. Die Reflexion an einer Grenzfläche ist ja prop. $(n-1)^2 + x^2$ (Näheres siehe vorige Arbeit III, 4). Ausserdem ändert sich die Reflexion erfahrungsgemäss und nach der Theorie im gleichen Sinn wie die Absorption; an einem Maximum der Absorption befindet sich auch ein Maximum der Reflexion²⁾.

Logarithmieren von (V) ergibt:

$$\lg k_{\text{sch}} = -4 \lg \lambda + \lg v + K, \quad (\text{VI})$$

wobei nach dem Gesagten K nicht merklich von λ abhängt; wählt man als Ordinate $\lg k_{\text{sch}}$, als Abszisse $\lg \lambda$, so sollte also nach der Theorie die Absorptionskurve der scheinbaren Extinktion durch Streustrahlung eine nach kurzen Wellen ansteigende Gerade darstellen, wobei der Tangens des Steigungswinkels $= -4$ ist.

Sind unter sonst gleichen Bedingungen die mittleren Teilchenvolumen von zwei Solen etwas verschieden (vgl. den Schluss von Abschn. III), so laufen die zugehörigen Extinktionskurven parallel, und ihre Ordinaten differieren um den konstanten Wert $\lg v_1 - \lg v_2$ [vgl. Formel (V)]. Umgekehrt darf man aus dem vollkommenen Zusammenfallen der Extinktionskurven zweier Sole ohne Eigenabsorption auf gleiches mittleres Teilchenvolumen schliessen.

Da auf Grund der Voruntersuchungen (Abschn. III) je ein Paar Sole (Silberkörper und Bromkörper) von gleichem oder angenähert gleichem mittlerem Teilchenvolumen bereitgestellt werden können, müssten, wenn keine Differenzen in den Eigenabsorptionen vorhanden wären, die Extinktionskurven ($\lg k_{\text{sch}}$ gegen $\lg \lambda$) zusammenfallen oder höchstens um einen kleinen konstanten Betrag $\left(\lg \frac{v_1}{v_2} \right)$, der von einer etwaigen kleinen Differenz der mittleren Teilchenvolumen herührt, in vertikaler Richtung parallel verschoben sein. Andere Differenzen sind auf Unterschiede in der Eigenabsorption der Sole zurückzuführen.

V. Die Extinktionskurven des Silberkörpers und des Bromkörpers.

Für drei unabhängige Versuche wurden die stabilsten Kolloidpaare in der Weise hergestellt, wie auf S. 333 beschrieben wurde. Da man, wie dort gesagt, eine Angleichung der Korngrössen der Paare nur angenähert erreichen kann, wurde, um möglichst bei einer der

¹⁾ Vgl. G. MIE, loc. cit. ²⁾ Siehe z. B. D. A. GOLDHAMMER, Dispersion und Absorption des Lichtes. Kap. V. Leipzig 1913.

Versuchsreihen vollkommen gleiche Korngrösse zu erhalten, mit den Aufnahmen zu etwas verschiedenen Zeiten begonnen (vgl. Fig. 4 und zugehörigen Text), und zwar:

bei Versuchsreihe I etwa 12 Stunden

		II	13	
„	„			„
		III	16	
„	„			„

nach der Herstellung der Sole.

Die Absorptionsmessungen wurden mit der in der voranstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen Apparatur ausgeführt. In die Vergleichsküvette wurde zur Eliminierung der Absorption des NO_3 -Ions (Ag - und K -Ion absorbieren im nahen Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet nicht) die gleichen, für die Herstellung des Silberkörpers bzw. Bromkörpers benötigten Mengen AgNO_3 -Lösung zugegeben.

Die Aufnahmen wurden bei der ersten Versuchsreihe mit einer Schichtdicke von 3 cm, bei der zweiten und dritten mit einer Schichtdicke von 2 cm gemacht. Es wurden hierfür die in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Küvetten verwendet. Vorversuche zeigten, dass man die kolloidalen Lösungen nicht länger als etwa 10 Minuten der Belichtung des Eisenbogens aussetzen darf, da sonst eine kleine Erhöhung der Extinktionswerte (bzw. Verschiebung der Kurven nach Rot) eintritt. Nach einer Gesamtbelichtung von höchstens 4 Minuten wurden daher die Lösungen in den Küvetten erneuert.

Die Messresultate der drei Versuchsreihen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 (am Schluss der Arbeit) und in den Kurven (Fig. 5a, b, c) enthalten.

Die Konzentration c ist (siehe Herstellung der Sole)

$$\text{für den Silberkörper: } c = \frac{1}{20} \cdot \frac{5}{265} = \frac{1}{1060},$$

$$\text{für den Bromkörper: } c = \frac{1}{20} \cdot \frac{5}{260.2} = \frac{1}{1041}.$$

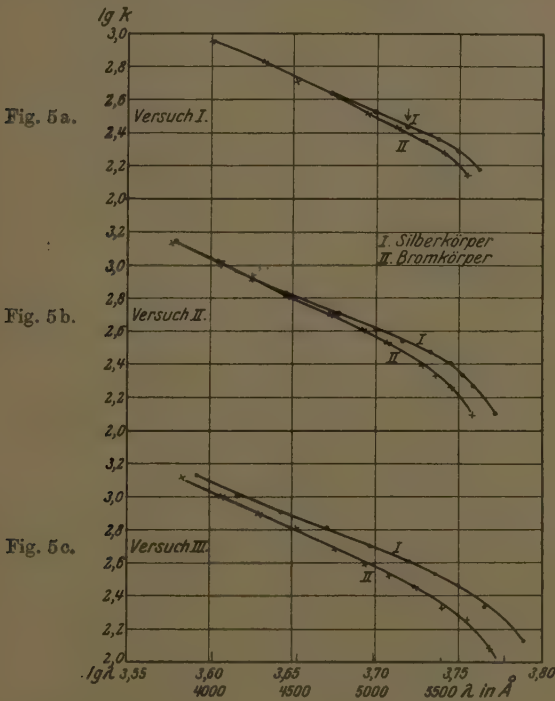
In den Tabellen bedeutet + in der Kolonne für S Kontrollaufnahme ohne Sektor und Küvetten, zur Prüfung auf richtige Zentrierung des Strahlenganges; sie hat durch das ganze Spektrum gleiche Schwärzung für die entsprechenden Linien des Doppelspektrums aufzuweisen.

Zum Beweis, dass 4 Minuten langes Belichten der Sole noch keinen wesentlichen Einfluss auf ihre Extinktion hat, wurden während einer Aufnahmenserie Aufnahmen mit 4 Minuten lang vorbelichteten Lösungen gemacht. Wie man aus der Tabelle 2 sieht, deckt sich beim Silberkörper die betreffende Aufnahme (Nr. 4) mit der vorhergehenden.

¹⁾ HANS FROMHERZ, Z. physikal. Chem. B. 1, 301. 1928.

den, mit frischer Lösung gemachten (Nr. 3) und diejenige des Bromkörpers (Nr. 18) fällt nicht aus der Kurve der Versuchsserie (Fig. 5a, Punkt mit Pfeil gekennzeichnet) heraus.

Am Schluss jeder mit den einzelnen Lösungen ausgeführten Aufnahmenserie wurde noch einmal eine Aufnahme (Kontrollmessung) gemacht, bei der dieselbe Sektoröffnung angewandt wurde, wie bei einer der ersten Aufnahmen der betreffenden Serie, um nachzukontrollieren,



ob sich innerhalb dieser Zeit (etwa 1 bis 2 Stunden) die Extinktion der Lösung, also ihr Koagulationsgrad, verändert hat. Wie man aus den Tabellen 2 und 3 sieht, war das beim Bromkörper nicht der Fall (vgl. Tabelle 2, Nr. 17 und 27: Diff. $\lambda = +6 \text{ \AA}$; Tabelle 3, Nr. 18 und 28: Diff. $\lambda = -2 \text{ \AA}$); beim Silberkörper war entsprechend seiner geringeren Stabilität eine kleine, gegenüber der grossen Differenz (etwa 200 \AA) zwischen Silber- und Bromkörper nicht ins Gewicht fal-

Körper in diesem Gebiet jedenfalls nicht sein, denn sonst würden die Kurvenäste nicht beide linear und parallel sein, und ihre Steigung würde nicht fast den theoretischen Wert für nicht absorbierende Kolloide $=4$ besitzen. Kleine Differenzen in der Absorption werden übrigens infolge des nivellierenden¹⁾ Einflusses der vorherrschenden Streustrahlung weitgehend ausgeglichen.

3. Im sichtbaren Gebiet, von 4500 \AA an, krümmen sich die Kurven nach unten und werden immer steiler, was auf eine, und zwar ziemlich starke, durch die nivellierende Streustrahlung etwas verwischte Minderung der Eigenabsorption nach dem Sichtbaren zu hinweist. Von der Stelle, wo die Krümmung der Kurven beginnt, also von etwa 4500 \AA ab, decken sich die Kurven des Silber- und Bromkörpers nicht mehr, bzw. bleiben nicht mehr parallel, vielmehr ist die Extinktion des Silberkörpers durchweg grösser als die des Bromkörpers; und zwar steigt die Differenz der Logarithmen der Extinktion $\Delta \lg k$ z. B. bei Versuch II von Null bei etwa 4000 \AA bis $\Delta \lg k = 0.178$ bei 5740 \AA (vgl. Tabelle 2, Nr. 12 und 26). Hier ist also die Extinktion des Silberkörpers um etwa 51% grösser als die des Bromkörpers²⁾. Die Erhöhung der Extinktion des Silberkörpers gegenüber der des Bromkörpers kann auch als eine Verschiebung seiner Absorptionskurve nach Rot angesehen werden, wie aus Fig. 5 zu erkennen ist. Bei Versuch II beträgt die Verschiebung im Mittel etwa 200 \AA .

Diese Zahlenangaben haben natürlich nur orientierenden Charakter, denn die Verhältnisse sind wegen der zusätzlichen und nivellierenden Extinktion durch Streustrahlung wesentlich von den speziellen Versuchsbedingungen abhängig, vor allem von der Teilchengrösse (Oberflächenentfaltung), aber auch von der Adsorptionsdichte.

Damit ist ein den Sensibilisierungsversuchen³⁾ entsprechender optischer Effekt an Hand der Absorptionsspektren nachgewiesen; denn auch dort wurde eine bis ins Rot reichende Erweiterung der Lichtempfindlichkeit des Silberkörpers festgestellt.

Auf Grund der beschriebenen Resultate kann es somit als sicher

¹⁾ Diese durch die Streustrahlung bewirkte Nivellierung ist so gross, dass z. B. bei der beiläufig durchgemessenen Absorptionskurve von Eosin, adsorbiert an Bromsilbersol, ein zwischen zwei steilen Maxima befindliches Minimum der Absorptionskurve der reinen Eosinnatriumlösung bei 3260 \AA fast vollständig ausgefüllt wurde.

²⁾ In der Arbeit von FAJANS, FROMHERZ und KARAGUNIS, loc. cit., steht S. 552, Zeile 4 von unten versehentlich 17% statt richtig 38% für die Wellenlänge 5600 \AA .

³⁾ K. FAJANS, W. FRANKENBURGER und W. STEINER, loc. cit.

angesehen werden, dass bei der photochemischen Sensibilisierung des Bromsilbers durch Silberionen neben der chemischen Acceptorwirkung dieser Ionen auch die Beeinflussung des Primärvorgangs, nämlich der Lichtabsorption, eine Rolle spielt. Dabei unterscheidet sich die bei bindemittelfreien Niederschlägen bis ins Rot reichende optische und spektrale Sensibilisierung durch diese Ionen sehr wesentlich von der durch Farbstoffe bedingten. Während das Sensibilisierungsgebiet der letzteren nahe mit ihrem Absorptionsgebiet übereinstimmt, absorbieren die farblosen Silberionen selbst erst im entfernteren Ultraviolett.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren beschrieben für relativen Messungen des Koagulationsgrades von bindemittelfreien Silberbromidhydrosolen an Hand der in diesen stattfindenden Streuung des Lichtes. Das Verfahren wurde angewandt zur Messung des zeitlichen Verlaufs der Koagulation und dessen Abhängigkeit von dem Überschuss an Silber- bzw. Bromionen in der Lösung zwecks Angleichung der Teilchengrößen des Silber- und Bromkörpers.

2. Es wurde das Absorptionsspektrum von mit Silberionen und mit Bromionen beladenem Silberbromid von annähernd gleicher Teilchengröße gemessen und eine Erhöhung der Extinktion für den Silberkörper im Gelb und Grün gegenüber dem Bromkörper festgestellt; diese Erhöhung kommt einer Verschiebung der Absorptionskurve des Silberkörpers um etwa 150 Å bis 200 Å nach längeren Wellen gleich.

3. Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, nach welchen die photochemische Allgemeinempfindlichkeit von Silberbromid durch adsorbierte Silberionen erhöht und seine spektrale Empfindlichkeit nach langen Wellen hin erweitert wird.

Messergebnisse.

Es bedeutet:

S = die Sektoröffnung in Grad,

T = die Belichtungszeit in Minuten oder Sekunden,

$\epsilon = \lg \frac{J_0}{J}$ = die Extinktion,

k = den Extinktionskoeffizienten,

λ = die Wellenlänge in Ångström,

Strich zwischen den Aufnahmen bedeutet Lösungswechsel.

Tabelle 1 zu Versuch I. Kurven Fig. 5a. Schichtdicke 3·0107 cm.

Nr.	S	T	lg ϵ	lg k	λ	lg λ	Bemerkungen
<i>Ag-Körper; c = $\frac{1}{1060}$ Mol/Liter AgBr</i>							
1	+	3 Sek.	—	—	—	—	Lösung noch 4 Min belichtet, zus. also 7 Min.
2	1	4 Min.	0.929—1	2.954	3997	3.6017	
3	4	3 Min.	0.812—1	2.837	4288	3.6322	
4	4	3 „	0.812—1	2.837	4288	3.6322	
5	10	2 Min.	0.713—1	2.738	4488	3.6520	
6	20	1 Min.	0.620—1	2.645	4707	3.6727	
7	40	40 Sek.	0.501—1	2.526	5006	3.6995	
8	60	40 Sek.	0.412—1	2.437	5230	3.7185	
9	80	30 „	0.336—1	2.361	5459	3.7371	
10	100	30 Sek.	0.267—1	2.292	5611	3.7490	
11	140	20 „	0.134—1	2.159	—	—	
12	+	3 „	—	—	—	—	

Br-Körper; c = $\frac{1}{1041}$ Mol/Liter AgBr

13	+	3 Sek.	—	—	—	—	misslungen 4 Min. vorbelichtet Kontrollmessung
14	4	3 Min.	0.812—1	2.829	4288	3.6322	
15	10	2 Min.	0.713—1	2.730	4495	3.6527	
16	20	1 „	0.620—1	2.637	—	—	
17	40	40 Sek.	0.501—1	2.518	4957	3.6952	
18	60	40 „	0.412—1	2.429	5169	3.7134	
19	80	30 Sek.	0.336—1	2.353	5360	3.7292	
20	100	30 „	0.267—1	2.284	5500	3.7404	
21	140	20 „	0.134—1	2.151	(5763)	3.7606	
22	20	1 Min.	0.620—1	2.637	4725	3.6744	

Tabelle 2 zu Versuch II. Kurven Fig. 5b. Schichtdicke 2·0110 cm.

Nr.	S	T	lg ϵ	lg k	λ	lg λ	Bemerkungen
<i>Ag-Körper; c = $\frac{1}{1060}$ Mol/Liter AgBr</i>							
1	+	3 Sek.	—	—	—	—	
2	1	4 Min.	0.104	3.129	3806	3.5805	
3	4	2 Min.	0.988—1	3.013	4031	3.6054	
4	10	2 „	0.889—1	2.914	4228	3.6261	
5	20	1 Min.	0.795—1	2.820	4427	3.6461	
6	40	30 Sek.	0.676—1	2.701	4766	3.6781	
7	60	40 „	0.587—1	2.612	5015	3.7003	
8	80	40 Sek.	0.512—1	2.537	5205	3.7164	
9	100	40 „	0.442—1	2.467	5415	3.7336	
10	120	40 „	0.375—1	2.400	5576	3.7459	
11	140	60 Sek.	0.309—1	2.334	5659	3.7527	
12	160	90 „	0.243—1	2.268	5742	3.7591	
13	208	90 „	0.073—1	2.098	5930	3.7730	
14	4	2 Min.	0.988—1	3.013	4046	3.6070	Kontrollmessung 23*

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	<i>S</i>	<i>T</i>	$\lg \varepsilon$	$\lg k$	λ	$\lg \lambda$	Bemerkungen
<i>Br</i> -Körper; $c = \frac{1}{1041}$ Mol/Liter <i>AgBr</i>							
15	+	3 Sek.	—	—	—	—	
16	1	4 Min.	0.104	3.121	3780	3.5775	
17	4	2 Min.	0.988—1	3.005	4049	3.6073	
18	10	2 "	0.889—1	2.906	4225	3.6258	
19	20	1 "	0.795—1	2.812	4447	3.6481	
20	40	20 Sek.	0.676—1	2.693	4717	3.6737	
21	60	40 "	0.587—1	2.604	4930	3.6928	
22	80	40 "	0.512—1	2.529	5098	3.7074	
23	120	40 "	0.375—1	2.392	5360	3.7291	
24	140	1 Min.	0.309—1	2.326	5455	3.7368	
25	100	1.5 "	0.243—1	2.260	5580	3.7466	
26	208	1.5 "	0.073—1	2.090	5740	3.7589	
27	4	2 Min.	0.988—1	3.005	4055	3.6080	Kontrollmessung
28	+	3 Sek.	—	—	—	—	

Tabelle 3 zu Versuch III. Kurven Fig. 5c. Schichtdicke 2.0110 cm.

Nr.	<i>S</i>	<i>T</i>	$\lg \varepsilon$	$\lg k$	λ	$\lg \lambda$	Bemerkungen
<i>Ag</i> -Körper; $c = \frac{1}{1060}$ Mol/Liter <i>AgBr</i>							
1	+	3 Sek.	—	—	—	—	
2	1	4 Min.	0.104	3.129	3910	3.5922	
3	4	2 Min.	0.988—1	3.013	4143	3.6173	
4	10	2 "	0.889—1	2.914	4395	3.6430	
5	20	1 Min.	0.795—1	2.820	4697	3.6701	
6	40	30 Sek.	0.676—1	2.701	4970	3.6964	
7	60	40 "	0.587—1	2.612	5250	3.7202	
8	80	40 "	0.512—1	2.537	5445	3.7360	
9	100	40 "	0.442—1	2.467	5612	3.7491	
10	120	40 "	0.375—1	2.400	—	—	misslungen
11	140	1 Min.	0.309—1	2.334	etwa 5810	3.7646	
12	160	1 "	0.243—1	2.268	—	—	
13	208	1 "	0.073—1	2.098	—	—	
14	4	2 Min.	0.988—1	3.013	4155	3.6186	Kontrollmessung
15	+	3 Sek.	—	—	—	—	

$$Br\text{-Körper; } c = \frac{1}{1041} \text{ Mol/Liter } AgBr$$

16	+	3 Sek.	—	—	—	—
17	1	4 Min.	0.104	3.121	3834	3.5836
18	4	2 Min.	0.988—1	3.005	4048	3.6072
19	10	2 "	0.889—1	2.906	4271	3.6305

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	S	T	lg ϵ	lg k	λ	lg λ	Bemerkungen
<i>Br</i> -Körper; $c = \frac{1}{1041}$ Mol/Liter <i>AgBr</i>							
20	20	1 Min.	0.795—1	2.812	4490	3.6522	
21	40	30 Sek.	0.676—1	2.693	4707	3.6727	
22	60	40 "	0.587—1	2.604	4939	3.6939	
23	80	40 "	0.512—1	2.529	5107	3.7082	
24	120	40 "	0.375—1	2.392	5302	3.7244	
25	140	1 Min.	0.309—1	2.326	5497	3.7401	
26	160	1 "	0.243—1	2.260	5686	3.7550	
27	208	1 "	0.073—1	2.090	etwa 5860	3.7679	
28	4	2 Min.	0.988—1	3.005	4046	3.6076	Kontrollmessung
29	+	3 Sek.	—	—	—	—	

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. K. FAJANS, der die vorliegende Untersuchung angeregt und in vielfacher liebenswürdiger Weise gefördert hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch die Überlassung von Apparaten und die Zuwendung von Mitteln an Herrn Prof. FAJANS die Durchführung dieser Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin der I. G. Farbenindustrie A. G., Abt. Agfa für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wiss.
Physikal.-chem. Abteilung.

Über die Beeinflussung der Lichtabsorption und der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineemulsionen durch adsorbierte Ionen¹⁾.

Von

H. Fromherz und G. Karagunis.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 28.)

Inhaltsübersicht.

Anschliessend an die voranstehende Arbeit wurde die Absorption von eigens hergestellten Bromsilbergelatineemulsionen auf Spiegelglasplatten gemessen, die *Ag*-, *Br*- oder *Tl*-Ionen adsorbiert enthielten. Es wurde die spektrale photochemische Empfindlichkeit dieser Emulsionsplatten untersucht.

In der vorangehenden Arbeit²⁾ wurde die Beeinflussung der Lichtabsorption von Bromsilber durch adsorbierte Ionen an bindemittelfreien Bromsilberhydrosolen untersucht, da bei den in der photographischen Technik gebräuchlichen Bromsilbersolen in Gelatine als Dispersionsmittel (sogenannte Emulsionen) ein möglicherweise störender, optischer Einfluss der Gelatine zu befürchten war. Diese Emulsionen zeichnen sich jedoch, im Gegensatz zu den bindemittelfreien wässrigen Solen, infolge der Schutzwirkung der Gelatine durch die Konstanz der Korngrösse aus. Es war daher wünschenswert, die erhaltenen Resultate noch an diesem System zu prüfen. Hier bereitet aber die Lichtempfindlichkeit und die Erzeugung einer gleichmässigen Schichtdicke der Emulsionen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten.

I. Vorbereitung der Messungen.

Die Verwendung fertiger photographischer (Bromsilber-)Platten war nicht möglich, da diese *AgCl*, *AgJ* und noch andere störende Zusätze enthalten, und da ihre dicken Emulsionsschichten eine viel zu

¹⁾ Ein kurzer Überblick über die Versuche dieser und der voranstehenden Arbeit wurde auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft zu Dresden gegeben (K. FAJANS, H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, Z. Elektrochem. 35, 548. 1927).

²⁾ H. FROMHERZ, Z. physikal. Chem. B. 1, 324. 1928.

grosse Extinktion besitzen. Wir stellten uns daher eigens Bromsilbergelatineemulsionen her; diese wurden auf Glasplatten gegossen und Teile davon mit Lösungen von Salzen, deren Einfluss untersucht werden sollte, getränkt. Durch Vorversuche wurde die den Sektoröffnungen der Apparatur¹⁾ angepasste Konzentration und Schichtdicke, sowie die geeignete Herstellungsmethode der auf Spiegelglasplatten (15×34 cm) gegossenen Emulsion ermittelt. Die Planarität der Spiegelglasplatten kann auf 0.5μ garantiert werden²⁾. Infolge der Lichtempfindlichkeit der Platten war damit zu rechnen, dass während oder mindestens nach jeder etwa 0.5 bis 3 Minuten dauernden Aufnahme die dem Lichtstrahl ausgesetzte Plattenstelle verschoben werden muss; eine genau definierte Schichtdicke des Gusses war also eine notwendige Bedingung.

Für die Messungen erschien es angebracht, auf eine grosse Platte die Emulsion als „Neutralkörper“ aufzugiessen, d. h. bei der Herstellung der Emulsion äquivalente Mengen Silbernitrat und Kaliumbromid zu verwenden³⁾ und zur Darstellung des Bromkörpers bzw. Silberkörpers Teile der danach zerschnittenen Platte dieses „Grundkörpers“ mit *KBr*-Lösung bzw. mit Silbersalzlösung zu tränken; dadurch wurden vergleichbare Verhältnisse geschaffen, vor allem konnten wir von vornherein mit Gleichheit der Teilchengrösse rechnen.

Zur Eliminierung der Reflexion und Absorption von Glas und Gelatine wurde bei den Messungen in den Vergleichsstrahl eine Glasplatte eingeschaltet, auf welche eine der Emulsionsplatte entsprechende Schicht von reiner Gelatinelösung gegossen war. Für die Vergleichsmessungen des *Ag*-Körpers mit dem *Br*-Körper war dies nicht nötig, aber für den angenäherten Vergleich der Extinktionskurven mit denen

¹⁾ Siehe die Beschreibung der Apparatur für die Absorptionsmessungen: H. FROMHERZ, Z. physikal. Chem. B. 1, 301. 1928. ²⁾ Anfangs wurden die Emulsionen auf zu photographischen Zwecken benutzten Glasplatten gegossen. Grosse, ganz regellose Schwankungen der Resultate, die weit ausserhalb der Fehlergrenze der Methode lagen, liessen jedoch in erster Linie auf ungleiche Ausbildung der Schichtdicke schliessen. Da die Schichtdicke der aufgegossenen und getrockneten Gelatineemulsionen etwa 20μ betrug, musste sich ein Abweichen der Glasplatten von der Planarität um etwa 2 bis 10μ , was bei photographischen Platten im Bereich der Möglichkeit liegt, empfindlich störend bemerkbar machen. ³⁾ Ob hierbei wirklich ein Neutralkörper erhalten wird, ist für unsere Vergleichsmessungen unwesentlich; vermutlich liegt in diesem Grundkörper wegen der grösseren Adsorbierbarkeit des Halogenions im Vergleich zum Silberion ein Bromkörper vor; vgl. auch die Versuche an *AgJ* von E. LANGE und P. W. CRANE, Z. physikal. Chem.

der bindemittelfreien Sole musste man die störende Reflexion und Absorption vom Glas möglichst eliminieren.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden die Messungen auf folgende Weise vorbereitet:

Zur Herstellung der Emulsion wurden 2.25 g Gelatine (Golddruck, Kahlbaum) in $30\text{ cm}^3 \frac{1}{20}$ mol. KBr -Lösung zur Quellung, dann auf einer elektrischen Heizplatte durch Erwärmen auf 40° zum Schmelzen gebracht; bei dieser Temperatur wurden hierauf zu dieser Schmelze bei schwachem gelbem Licht tropfenweise aus einer Bürette 30 cm^3 einer zimmerwarmen $\frac{1}{20}$ mol. $AgNO_3$ -Lösung unter Schütteln zufließen gelassen. Die weitere Behandlung erfolgte in dunkelrotem Licht. Die kolloidale Lösung wurde in eine eisgekühlte Porzellanschale gegossen; nach 2 Stunden war die Masse zu einer Gallerte erstarrt. Sie wurde mit einem Spatel in kleine Stücke zerteilt; in einem Becherglas wurden aus diesen Stücken mit destilliertem Wasser die Salzbestandteile ausgewaschen, bis nach etwa 24 Stunden bei mehrmaligem Wasserwechsel das Waschwasser und die Emulsion mit Diphenylamin + Schwefelsäure keine Nitratreaktion mehr gab.

Um eine gleichmässige Schichtdicke für die ganze Platte zu erhalten, wurde mittels eines Nivelliergestelles und einer empfindlichen Wasserwaage, die peinlichst gesäuberte und staubfreie Spiegelglasplatte in eine genau horizontale Lage gebracht. Das Nivelliergestell bestand aus drei Stellschrauben (analog wie bei einer Analysenwaage), auf welchen eine dreieckige Glasplatte ruhte. Auf diese kam dann die für den Guss bestimmte Platte zu liegen.

Die Spiegelglasplatten wurden am Rande schräg rauh abgeschliffen; dadurch war es möglich, eine grössere Flüssigkeitsmenge auf die Platte zu bringen, was insofern von Bedeutung war, als man infolgedessen die geschmolzene Emulsion für das Giessen soweit mit Wasser verdünnen konnte, dass sie dadurch leichtflüssig wurde.

Für das Giessen einer Platte (bei rotem Licht) wurden 35 cm^3 der geschmolzenen Emulsion mit 30 cm^3 Wasser verdünnt; die 65 cm^3 der 40° warmen Lösung wurden dann aus einer vorgewärmten Pipette vorsichtig auf die genau nivellierte Spiegelglasplatte ($15 \times 34\text{ cm}$) gegossen. Die Lösung ist so leichtflüssig, dass sich ohne weiteres eine glatte Oberfläche einstellt; erst nach etwa 15 Minuten beginnt die Masse zu erstarren. In gleicher Weise wurde die entsprechende Vergleichsplatte mit reiner Gelatinelösung hergestellt.

Die staubhaltige Luft des Laboratoriums machte es unmöglich, die gegossene Platte an der freien Luft zu trocknen. Beschleunigung des Trocknens durch Anblasen mit einem Ventilator hätte wegen der Erschütterungen die Ausbildung einer ungleichmässigen Schichtdicke zur Folge gehabt. Um rasches, gleichmässiges und staubfreies Trocknen zu erreichen, wurde deshalb sofort nach dem Giessen über das Nivelliergestell samt Platte eine grosse Halbkugel aus Glas (Durchmesser 50 cm) gestülpt und auf Watte gelagert. Die Glasglocke hatte oben eine runde Öffnung; durch sie wurde von innen nach aussen das Rohr eines „Fönapparates“ gesteckt. Dieser saugte die Luft in der Glocke an und blies sie durch das Rohr nach aussen. Vom unteren Rand der Glocke her drang durch das Wattelager gleichmässig von allen Seiten filtrierte Luft nach, wodurch eine Erschütterung des anfangs flüssigen Gusses verhindert wird. Die Platte ist in etwa 6 Stunden trocken. Unterbrechungen des Trocknungsprozesses oder Temperaturschwankungen während desselben wurden tunlichst vermieden, da sie leicht ungleiche Ausbildung der Schicht verursachten. Ein Teil der Streifen des Grundkörpers wurde 1 Minute lang in eine etwa $\frac{1}{20}$ mol. Silberperchloratlösung getaucht, $\frac{1}{2}$ Minute lang in destilliertem Wasser abgespült und wieder in der oben beschriebenen Weise getrocknet; (in konzentrierten Lösungen löst sich die Gelatine zu leicht vom Glas ab; in zu konzentrierten Lösungen von Kaliumbromid findet deutliche Trübung in der Emulsion statt). Silberperchloratlösung (hergestellt aus $Ag_2CO_3 + HClO_4$ -Lösung) wurde an Stelle von Nitrat verwendet, um die eventuell störende Nitratabsorption zu umgehen, da Perchlorat in dem in Betracht kommenden Gebiet nicht absorbiert.

II. Die Absorptionsmessungen am Silberkörper und am Bromkörper.

Um während der Messungen die lichtempfindlichen Plattenstreifen nur an den unbedingt zur Aufnahme nötigen Stellen dem Licht auszusetzen, und um sie während einer Aufnahme stetig durch den Lichtstrahl schieben zu können, musste in folgender Weise vorgegangen werden: Die gegossene Platte wurde in 15 cm lange und 3 cm breite Streifen zerschnitten. Als Behälter für sie wurde eine zweiteilige Holzkassette angefertigt, in deren oberen Teil die Emulsionsplatte, in deren unteren Teil die Vergleichsplatte eingelegt werden konnte; die Kassette wurde unmittelbar hinter der Kondensorlinse in den Strahlengang gebracht; in der Mitte des oberen und unteren Teiles der Kassettentwände befanden sich dem Durchmesser des wirksamen Strahlenbündels

(11.3×4 mm) entsprechende Öffnungen von 15×7 mm; nur dieses Gebiet war dem Licht ausgesetzt. Die Kassette war 32 cm lang, so dass die Plattenstreifen ihrer ganzen Länge nach in ihr verschiebbar waren; Dicke und Höhe der Kassette waren so bemessen, dass man diese Verschiebung leicht, aber mit guter Führung bewerkstelligen konnte. Die Kassette wurde in den Strahlengang fest eingespannt und die Streifen wurden durch einen Spalt von oben in dieselbe eingeführt (bei rotem Licht); sie konnten während der Aufnahmen mittels eines Drahtes oder eines angeklebten Fadens verschoben werden.

Da Plattenstreifen, die selbst nur kurze Zeit (20 bis 30 Sekunden) im Strahlengang der Apparatur dem Lichte ausgesetzt waren, eine deutliche Farbvertiefung aufwiesen, und zwar nicht nur in der Aufsicht, wo sie erfahrungsgemäss mit dem Auge weit eher zu erkennen

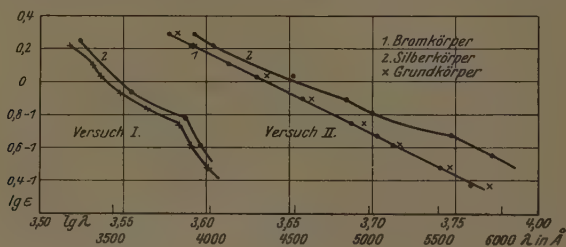


Fig. 1a.

Fig. 1b.

waren, sondern auch in der Durchsicht, wurden die Plattenstreifen während der Aufnahme so schnell verschoben (etwa 5 cm pro Minute), dass mit dem Auge, das bekanntlich empfindlicher als die photographische Platte ist, in der Durchsicht keine Veränderung der vom Licht getroffenen Stellen gegenüber den unbelichteten Stellen, in der Aufsicht nur noch eine schwache Andeutung der belichteten Stellen zu bemerken war.

Es wurden in den Versuchsreihen zur Kontrolle der Konstanz der Schichtdicke Aufnahmen mit derselben Sektoröffnung, aber verschiedenen Streifen einer Platte gemacht und ausserdem der Einfluss der Verschiebungsgeschwindigkeit auf die Extinktion untersucht.

Die Messresultate der Versuchsserien I und II sind in den Kurven der Fig. 1a und 1b und in den zugehörigen Tabellen 1 und 2 (am Schluss der Arbeit) enthalten. Für die Kurven ist als Abszisse der Logarithmus der Wellenlänge, als Ordinate der Logarithmus der Ex-

tinktion ε ($\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J} = kcd$) aufgetragen¹⁾. In den Tabellen ist die Belichtungszeit der Aufnahmen T in Minuten oder Sekunden, die verwendeten Sektoröffnungen S in Grad angegeben.

In Versuch I wurde von einem Teil der Streifen unmittelbar ihre Extinktionskurve aufgenommen („Grundkörper“); ein anderer Teil kam erst zur Messung, nachdem er, wie oben beschrieben, mit AgClO_4 getränkt war (Silberkörper).

Aus den Kurven für Versuch I ist folgendes zu ersehen (Fig. 1a):

1. Die Schichtdicke ist hier in der Tat genügend gleichmässig; das beweisen sowohl der glatte Verlauf der Kurven, als auch die übereinstimmenden Werte der Kontrollaufnahmen, die stets mit der Sektoröffnung von 20° an verschiedenen Streifen und an verschiedenen Stellen der Streifen ausgeführt wurden (vgl. die λ -Werte von Tabelle 1, Nr. 2, 8, 12 und 16; Schwankung $\pm 10 \text{ \AA}$).

2. Die Extinktionskurve des Silberkörpers zeigt eine gleichmässige Erhöhung der Extinktion um $\Delta \lg \varepsilon = 0.065$; $\Delta \varepsilon = 17\%$, was einer Verschiebung der Extinktionskurve des Silberkörpers um etwa 60 \AA nach längeren Wellen gegenüber der des Grundkörpers in dem Gebiet von 3400 \AA bis 4000 \AA gleichkommt (vgl. Fig. 1a und Tabelle 1, z. B. Nr. 9 und 24: Diff. 59 \AA ; Nr. 15 und 26: Diff. 59 \AA). Die ziemlich feine Korngrösse dieser Emulsion war die Ursache, dass mit den zur Verfügung stehenden Sektoröffnungen gerade dieses Spektralgebiet der Messung zugänglich war; die dünnen Glasplatten waren hierfür noch gut lichtdurchlässig.

Man könnte jedoch wegen der Gleichmässigkeit der Erhöhung der Kurve (Parallelverschiebung) einwenden, dass diese Erhöhung auf eine Koagulation, also Kornvergrösserung zurückzuführen sei, hervorgerufen durch das Tränken des Grundkörpers mit Salzlösung, also hier AgClO_4 -Lösung.

Zur Begegnung dieses Einwands und zur Reproduktion der Befunde diente Versuch II mit einer neuen Emulsion. Durch etwas längeres Stehen der Emulsion bei 40° wurde erreicht, dass die

¹⁾ Wegen der Wahl des Logarithmus der Wellenlänge als Abszisse vgl. voranstehende Arbeit S. 340 und Abschn. IV. Als Ordinate wurde der Logarithmus der Extinktion, nicht der des Extinktionskoeffizienten aufgetragen, weil die Konzentration c von AgBr in der Emulsion durch das Auswaschen, infolge der unkontrollierbaren Wasseraufnahme durch geringe Quellung und durch Weglösen kleiner Mengen Gelatine mit kolloidalem AgBr nicht ganz genau bestimmt ist.

Emulsion grobkörniger aus fiel. Streifen des Grundkörpers wurden in $\frac{1}{20}$ mol. $AgClO_4$ - und KBr -Lösung eingetaucht. Ausserdem wurden noch Streifen mit etwa $\frac{1}{20}$ mol. $NaClO_4$ -Lösung getränkt zur Feststellung einer eventuellen Koagulation durch die Salzlösungen; denn optische Effekte analog denen der adsorbierten Ag - und Br -Ionen waren bei $NaClO_4$ nicht zu erwarten.

Aus der Tabelle 2 bzw. der Fig. 1b geht nun hervor:

1. Tränken mit $NaClO_4$ -Lösung hat keinen Einfluss auf die Extinktionskurve des Grundkörpers; eine Koagulation dadurch findet also nicht statt (vgl. die Aufnahmen mit gleichen Sektoröffnungen: Tabelle 2, Nr. 10 und 67: Diff. der Wellenlänge 0 Å; Nr. 17 und 65: Diff. 7 Å (innerhalb der Fehlergrenze dieser Versuche)). Tränken mit $\frac{1}{20}$ mol. KBr -Lösung bewirkt sogar, wie aus Fig. 1b¹⁾ ersichtlich, nicht eine Zunahme, sondern eine Abnahme der Extinktion gegenüber dem Grundkörper (vgl. auch Tabelle 2, z. B. Nr. 4 und 41, $\Delta\lambda = -48$ Å; Nr. 11 und 54, $\Delta\lambda = -55$ Å). Dass schliesslich die Ag -Ionen, die ja das $AgBr$ aufladen, in der kleinen angewandten Konzentration koagulierend wirken, ist höchst unwahrscheinlich. Damit ist der obige Einwand entkräftet.

2. Wenn man die Streifen während einer Aufnahme gar nicht verschiebt, ist unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Belichtung von 20 bis 60 Sekunden die Stelle gleicher Schwärzung etwa 20 Å bis 30 Å nach längeren Wellen verschoben, gegenüber derjenigen von Streifen, die während der Aufnahme verschoben wurden, wie man aus Tabelle 2 ersieht durch Vergleich von:

Nr. 19 und 20 für den Grundkörper					
„ 25	„ 30	„ „	Ag -Körper		
„ 48	„ 54	„ „	Br - „		

Dementsprechend ist auch mit dem auf kleine Änderungen des Farbtones sehr empfindlichen Auge eine deutliche Farbvertiefung gegenüber den unbelichteten und den mit einer Geschwindigkeit von 5 cm pro Minute verschobenen Streifen zu bemerken. Da bei den in dieser Weise verschobenen Streifen in der Durchsicht mit dem Auge keine Spuren der Belichtung zu bemerken waren (siehe S. 350), darf man nach Obigem annehmen, dass hier die wahren Stellen gleicher Schwärzung mindestens auf 10 Å angenähert sind.

¹⁾ Die Kurve für den Grundkörper wurde in Fig. 1b der Übersichtlichkeit halber nicht ausgezogen.

3. Der allgemeine Verlauf der Kurven ist ähnlich dem der Kurven von bindemittelfreien Solen (vgl. vorangehende Arbeit, Fig. 5c).

Man sieht auch hier im Gebiet zwischen 3800 Å und etwa 4700 Å sowohl für die unveränderte Emulsion (Grundkörper), als auch für die in KBr und $AgNO_3$ gebadete, einen nahezu linearen und parallelen Verlauf der Kurven, der bei den ersten zwei sich noch ins langwelligere Gebiet erstreckt. Die Neigung zeigt hier Werte von etwa 4·5 bis 4·7, also ziemlich übereinstimmend mit den Solversuchen, so dass auch hier die Streustrahlung offenbar in erheblichem Masse an der Extinktion beteiligt ist. Obwohl wir aber auf Grund der Herstellungsweise der drei Systeme und der unter 1. besprochenen Kontrollversuche mit gleicher Teilchengrösse zu rechnen haben, überdecken sich die linearen Anteile nicht, sondern wir beobachten eine starke Abweichung der Extinktion des Silberkörpers von der des Brom- und Neutralkörpers. Man kann daraus schliessen, dass für Teilchen gleicher Grösse die Extinktion des Silberkörpers auch schon im nahen Ultraviolett grösser ist als die des Bromkörpers. Schon dadurch ist die Beeinflussung des Silberbromids durch adsorbierte Ionen erwiesen. Man findet in dem erwähnten Gebiet zwischen 3800 Å und 4700 Å die Extinktion des Silberkörpers in der Fig. 1b um etwa 17% grösser als die des Bromkörpers [vgl. auch Tabelle 2, Nr. 23 und 42 (ungefähr dieselbe Wellenlänge) $\Delta \lg \varepsilon = 0.073$; $\Delta \varepsilon = 18.3\%$].

Der Unterschied zwischen dem Silber- und Bromkörper wird besonders auffallend, wenn man das sichtbare Gebiet betrachtet. Ähnlich wie bei den Solversuchen (Fig. 5 der vorangehenden Arbeit) gehen hier die im Ultraviolett parallelen Kurvenäste stark auseinander. So ist für 5000 Å (am besten aus der Fig. 1b zu ersehen) die Extinktion des Silberkörpers um 35% grösser ($\Delta \lg \varepsilon = 0.13$), als die des Bromkörpers bei 5580 Å, um etwa 58% grösser als die des Grundkörpers (vgl. Tabelle 2, Nr. 17 und 28. $\Delta \lg \varepsilon = 0.200$; $\Delta \varepsilon = 58\%$).

Es ist ohne weiteres einzusehen, dass man diese stärkere Extinktion des Silberkörpers, auch als eine Erweiterung des Absorptionsgebietes ins langwelligere Gebiet durch adsorbierte Silberionen auffassen kann [z. B. Tabelle 2, Nr. 13 und 28 (gleiche Sektoröffnungen): Diff. 536 Å].

Man kann schliesslich noch näherungsweise die Absolutwerte der Extinktion mit den an bindemittelfreien Solen erhaltenen Werten vergleichen, wenn man nach der Formel $\lg k = \lg \varepsilon - \lg c - \lg d$ aus den $\lg \varepsilon$ -Werten von Versuch II die Werte von $\lg k$ berechnet; man hat

dann für $c = \frac{1}{40}$ Mol/Liter (dieser Wert ist nicht genau, vgl. S. 351, Anm. 1) und entsprechend für $d = 0.069$ cm einzusetzen, da 35 cm^3 einer $\frac{1}{40}$ mol. Lösung auf 510 cm^2 ausgebreitet werden; das entspricht einer Schichtdicke von $\frac{35 \text{ cm}^3}{510 \text{ cm}^2} = 0.069 \text{ cm}$. Man macht dabei die plausible Annahme, dass beim Eintrocknen die Extinktion der Emulsion nicht geändert wird.

Für $\lambda = 4000 \text{ Å}$, wo beim Silberkörper der bindemittelfreien Sole bei Versuch II (Fig. 5b der vorangehenden Arbeit) $\lg k = 3.02$ ist, wird beim Silberkörper der Emulsion (Versuch II) $\lg \varepsilon = 0.23$, also $\lg k = 0.23 + 1.60 [-\lg c] + 1.16 [-\lg d] = 2.99$. Die Kurven der Hydrosol und die der Emulsionen des Versuchs II dieser Arbeit sind also nicht nur in ihrer Form (wie oben besprochen), sondern auch in ihrer Absoluthöhe (wesentlich bedingt durch die Korngrösse) angenähert gleich. In Versuch I, bei welchem ja die Emulsion feinkörniger war, liegen die Kurven auch wesentlich niedriger.

Die Übereinstimmung der Resultate für wässrige Sole und Gelatineemulsionen zeigt auch, dass das Bindemittel Gelatine optisch ohne merklichen Einfluss ist.

III. Der Einfluss von Thalloionen auf die Lichtabsorption von Bromsilber.

Im Hinblick auf den von W. STEINER¹⁾ geführten Nachweis, dass auch durch Thalloionen die photochemische Empfindlichkeit des Bromsilbers nach dem langwelligen Gebiet hin erweitert wird, wurde ganz analog den obigen Versuchen auch der Einfluss von Thalloionen auf die Absorption von *AgBr* untersucht. Es wurden Streifen des Grundkörpers derselben Platte getränkt bei:

Versuch III und IV mit $\frac{1}{20}$ norm. Tl_2SO_4 ²⁾	}	(siehe Fig. 2)
und mit $\frac{1}{20}$ „ <i>KBr</i>		
„ V „ $\frac{1}{20}$ „ $TlClO_4$ [hergestellt aus $Tl_2SO_4 + Ba(ClO_4)_2$]	}	(siehe Fig. 3)
„ $\frac{1}{40}$ „ $TlClO_4$		
„ $\frac{1}{20}$ „ $AgClO_4$		
„ $\frac{1}{20}$ „ <i>KBr</i> .		

¹⁾ W. STEINER, Z. physikal. Chem. 125, 275. 1927. ²⁾ Reinstes Tl_2SO_4 wurde uns in dankenswerter Weise von Herrn Prof. O. HÖNIGSCHMID zur Verfügung gestellt.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass auch durch die Thalloionen eine erhebliche Erhöhung der Extinktion bzw. Verschiebung des Absorptionsgebiets nach längeren Wellen hervorgerufen wird.

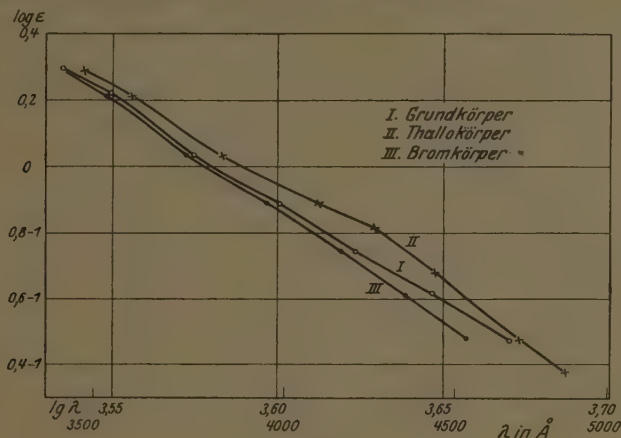


Fig. 2.

In Versuch V wurden Streifen derselben Platte teils mit AgClO_4 , teils mit $\frac{1}{20}$ mol. und $\frac{1}{40}$ mol. TlClO_4 getränkt, um die Stärke der durch Ag^+ - und Tl^+ -Ionen bewirkten Effekte vergleichen zu können;

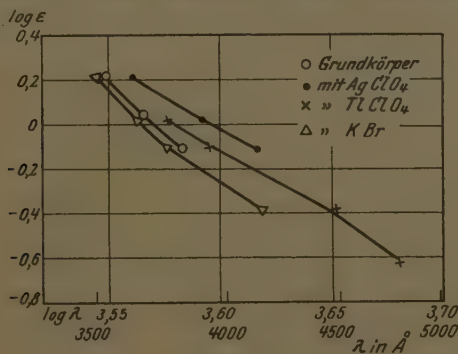


Fig. 3.

ausserdem sollte festgestellt werden, ob Konzentrationsunterschiede der Badlösung einen Einfluss haben. Ein solcher konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Z. B. ergab sich für $\lg \epsilon = 0.033$ (Sektor

= 30°) für $\frac{1}{20}$ mol. das zugehörige λ zu 3770 Å, für $\frac{1}{40}$ mol. λ zu 3774 Å (innerhalb der Fehlergrenze).

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist die Verstärkung der Extinktion durch Silberionen etwa doppelt so gross, wie die durch Thalloionen verursachte. So wird hier bei der Wellenlänge 4000 Å die Extinktion des Silberkörpers um etwa 70%, die des Thallokörpers um etwa 40% stärker als die des Bromkörpers.

IV. Über den Einfluss von adsorbierten Ionen auf die spektrale Empfindlichkeit von *AgBr*-Emulsionsplatten.

Die *AgBr*-Emulsionsplatten, welche verschiedene Ionen adsorbiert enthielten und deren Absorptionsspektren, wie oben berichtet, aufgenommen wurde, wurden auf ihre spektrale Empfindlichkeit untersucht.

Plattenstreifen, die aus einer und derselben *AgBr*-Emulsionsplatte geschnitten waren, wurden in folgenden Lösungen 1 Minute lang getaucht:

- | | |
|---|--|
| 1. $\frac{1}{20}$ norm. <i>NaOH</i> | 4. $\frac{1}{20}$ norm. <i>K₂SO₄</i> |
| 2. $\frac{1}{20}$ „ <i>Na₂SO₃</i> | 5. $\frac{1}{20}$ „ <i>KBr</i> |
| 3. $\frac{1}{20}$ „ <i>NaClO₄</i> | 6. $\frac{1}{20}$ „ <i>TlClO₄</i> |
| 7. $\frac{1}{20}$ norm. <i>AgClO₄</i> . | |

Nach dem Baden wurde $\frac{1}{2}$ Minute ausgewaschen. Wir liessen dann auf die getrockneten Plattenstreifen, die nunmehr verschiedene Ionen adsorbiert enthalten, das spektral zerlegte Licht einer Eisenbogenlampe wirken. Die Plattenstreifen wurden bei allen Versuchen 15 Minuten lang belichtet, unter genau den gleichen Bedingungen entwickelt und fixiert, und dann die Linien des Eisenbogens festgestellt, welche im roten Gebiet mit Hilfe einer Binokularlupe eben noch sichtbar waren.

Die Lichtintensität des Eisenbogens wurde möglichst konstant gehalten. Der Abstand des Bogens vom Spalt des STEINHEILSchen Spektrographen betrug 3.5 cm. Wir überzeugten uns davon, dass die kleinen Schwankungen des Eisenbogens wegen der relativ grossen Lichtmengen, die auf die Platte fielen, und der geringen Empfindlichkeit unserer ungereiften Bromsilberemulsion keine Störung verursachten. Wir liessen das Eisenspektrum auf unbehandelte Emulsionsstreifen wirken und konnten nach Entwicklung mit alkalischem Brenzcatechinentwickler bei allen Streifen immer wieder genau die gleiche Empfindlichkeitsgrenze feststellen.

Nach diesem Vorversuch wurde das gleiche Eisenspektrum mit den Plattenstreifen aufgenommen, welche die oben aufgezählten Ionen adsorbiert enthielten. Bei allen Versuchen wurde genau die gleiche Entwicklungs- (4 Minuten) und Fixierzeit (1 Minute) mit der Stoppuhr eingehalten.

Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Art der empfindlichen Schicht		Empfindlichkeitsgrenze
Grundkörper	<i>AgBr</i>	4531 Å
"	<i>AgBr</i> gebadet in $\frac{1}{20}$ norm <i>NaOH</i> . .	5200 Å
"	<i>AgBr</i> " " $\frac{1}{20}$ " <i>K₂SO₄</i> . .	4531 Å
"	<i>AgBr</i> " " $\frac{1}{20}$ " <i>NaClO₄</i> . .	4531 Å
"	<i>AgBr</i> " " $\frac{1}{20}$ " <i>KBr</i> . .	4415 Å
"	<i>AgBr</i> " " $\frac{1}{20}$ " <i>TlClO₄</i> . .	5217 Å
"	<i>AgBr</i> " " $\frac{1}{20}$ " <i>Na₂SO₃</i> ¹⁾ . .	5200 Å
"	<i>AgBr</i> " " $\frac{1}{20}$ " <i>AgClO₄</i> . .	Verschleiert

Der Vergleich ergibt, dass die *OH*-, *SO₃*- und *Tl*-Ionen adsorbiert enthaltenden Bromsilberemulsionsplatten eine Erweiterung des Empfindlichkeitsbereiches nach Rot aufweisen. Die *SO₄*- und *ClO₄*-Ionen lassen keinen Einfluss erkennen. Dagegen verursacht das *Br*-Ion eine deutliche Verminderung der Empfindlichkeit der Bromsilberemulsionsplatten. Die Erweiterung der Empfindlichkeit im Rot durch *Tl*-Ionen beträgt 700 Å.

Es ist bekannt, dass eine geringe Änderung des *p_H* des Entwicklers, sowie ein geringer Gehalt desselben an *Tl*-Ionen, seine Entwicklungsgeschwindigkeit an gereiften Platten stark ändert²⁾. Es wurde daher geprüft, ob der beobachtete Effekt durch die *OH*-, *SO₃*- und *Tl*-Ionen nicht etwa durch eine Erhöhung der Entwicklungsfähigkeit des Entwicklers durch eben dieselben Ionen vorgetäuscht wird.

Zu dem Zweck wurde folgender Kontrollversuch angestellt: Einige Plattenstreifen wurden erst mit dem Eisenbogen genau in derselben Weise wie oben belichtet und dann erst mit den Lösungen von *NaOH*, *TlClO₄* und *Na₂SO₃* behandelt. Nach dem Trocknen wurden sie 4 Minuten entwickelt und 1 Minute im Fixierbad gehalten.

Unter diesen Bedingungen wurde das Spektralempfindlichkeitsbereich dieser Emulsionsplatten gleich der des Grundkörpers gefunden:

¹⁾ Die Linie ist schwächer als beim *KOH*-Versuch.
²⁾ EDERS Handbuch der wissenschaftliche Photographie. Bd. I. S. 254. 1926.

letzte noch wahrnehmbare Linien 4531 Å. Der Versuch zeigt deutlich, dass die Wirkung der adsorbierten Ionen tatsächlich während des Belichtungsprozesses zur Geltung kommt.

Die Versuche wurden auf Chlorsilberemulsionsplatten ausgedehnt. Die *OH*-Ionen lassen eine Erhöhung der Empfindlichkeit, sowie eine Erweiterung ins Rot erkennen, während die *TI*-Ionen ohne irgendeinen Einfluss zu sein scheinen.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von K. FAJANS, W. FRANKENBURGER und W. STEINER¹⁾ gemachten Beobachtungen über die Wirkung von adsorbierten Ionen an bindemittelfreiem Bromsilber.

Messergebnisse.

Es bedeutet:

S = die Sektoröffnung in Grad,

T = die Belichtungszeit in Minuten oder Sekunden,

$\epsilon = \lg \frac{J_0}{J}$ = die Extinktion,

λ = die Wellenlänge in Ångström.

Tabelle 1. Zu Fig. 1a. Versuch I.

Nr.	S	T	$\lg \epsilon$	λ	$\lg \lambda$	Bemerkungen
Grundkörper.						
1	+	3 Sek.	—	—	—	+ = Kontrollaufnahme Alle Aufnahmen mit Verschiebung Misslungen
2	20	1 Min.	0.099	3402	3.5317	
3	1	4 „	0.408	—	—	
4	8	2 „	0.218	3298	3.5182	Streifenwechsel
5	+	3 Sek.	—	—	—	
6	+	3 „	—	—	—	
7	30	1 Min.	0.033	3445	3.5372	
8	20	1 „	0.099	3406	3.5322	
9	50	30 Sek.	0.933—1	3534	3.5483	
10	70	30 „	0.852—1	3667	3.5643	
11	100	30 „	0.745—1	3836	3.5839	
12	20	1 Min.	0.099	3415	3.5334	
13	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
14	+	3 „	—	—	—	
15	140	30 „	0.613—1	3893	3.5903	
16	20	1 Min.	0.099	3392	3.5305	
17	180	30 Sek.	0.479—1	3990	3.6010	
18	+	3 „	—	—	—	

¹⁾ Wegen Literaturangaben vgl. die eingangs zitierte Arbeit von H. FROMHERZ.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	S	T	lg ϵ	λ	lg λ	Bemerkungen
Ag-Körper.						
19	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel Schicht zeigt kleine In- homogenität
20	6	2 Min.	0.250	3342	3.5240	
21	20	1 "	0.099	(3384)	3.5294	
22	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
23	+	3 "	—	—	—	
24	50	30 "	0.933—1	3593	3.5555	
25	90	30 "	0.780—1	3860	3.5866	
26	140	30 "	0.613—1	3952	3.5968	
27	20	1 Min.	0.099	3401	3.5316	
28	+	3 Sek.	—	—	—	

Tabelle 2. Zu Fig. 1b. Versuch 2.

Nr.	S	T	lg ϵ	λ	lg λ	Bemerkungen
Grundkörper.						
1	+	3 Sek.	—	—	—	+ = Kontrollaufnahme
2	20	1 Min.	0.099	4110	3.6138	Misslungen
3	4	4 "	0.291	—	—	
4	4	4 "	0.291	3834	3.5836	
5	8	2 "	0.218	3917	3.5929	Misslungen
6	30	1 "	0.033	4337	3.6372	
7	20	1 "	0.099	—	—	
8	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
9	+	3 "	—	—	—	
10	60	30 "	0.891—1	4603	3.6630	
11	100	30 "	0.745—1	4947	3.6943	Bogen schlecht
12	20	1 Min.	0.999	4118	3.6147	
13	120	30 Sek.	0.679—1	5050	3.7033	
14	140	30 "	0.613—1	5140	3.7109	Streifenwechsel
15	+	3 "	—	—	—	
16	+	3 "	—	—	—	
17	180	20 "	0.479—1	5576	3.7463	Ohne Verschiebung
18	208	20 "	0.377—1	etwa 5900	3.7708	
19	20	1 Min.	0.099	4110	3.6138	
20	20	1 "	0.099	4135	3.6165	
21	+	3 Sek.	—	—	—	

Silberkörper.

22	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
23	4	4 Min.	0.291	3913	3.5915	
24	8	2 "	0.218	4017	3.6059	
25	30	1 "	0.033	4388	3.6423	
26	60	30 Sek.	0.891—1	4739	3.6757	
27	80	30 "	0.815—1	5006	3.6995	
28	120	30 "	0.679—1	5586	3.7471	
29	160	30 "	0.547—1	etwa 5914	3.7719	Ohne Verschiebung
30	30	30 "	0.033	4420	3.6454	
31	+	3 "	—	—	—	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	<i>S</i>	<i>T</i>	$\lg \varepsilon$	λ	$\lg \lambda$	Bemerkungen
Silberkörper.						
32	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel Misslungen
33	208	20	0.377—1	—	—	
34	120	30 "	0.679—1	5150	3.7118	
35	+	3 "	—	—	—	Streifenwechsel
36	+	3 "	—	—	—	
37	30	50 "	0.033	4383	3.6418	
38	+	3 "	—	—	—	
Bromkörper.						
39	+	3 Sek.	—	—	—	Ohne Verschiebung
40	+	3 "	—	—	—	
41	4	3.5 Min	0.291	3786	3.5782	
42	8	2 Min.	0.218	3906	3.5917	
43	30	1 "	0.033	4276	3.6310	
44	30	1 "	0.033	4271	3.6305	Streifenwechsel
45	+	3 Sek.	—	—	—	
46	+	3 "	—	—	—	
47	60	30 "	0.891—1	4550	3.6580	Streifenwechsel
48	100	30 "	0.745—1	4871	3.6876	
49	+	3 "	—	—	3.7136	
50	+	3 "	—	—	3.7404	
51	140	30 "	0.613—1	5171	3.7589	Ohne Verschiebung
52	180	20 "	0.479—1	5500	3.6895	
53	208	30 "	0.377—1	etwa 5740	—	
54	100	20 "	0.745—1	4892	—	Ohne Verschiebung
Grundkörper mit NaClO_4 getränkt.						
55	+	3 Sek.	—	—	—	Misslungen Schicht nicht gleichmäßig
56	+	3 "	—	—	—	
57	4	4 Min.	0.291	—	—	
58	8	2 "	0.218	(4046)	3.6070	
59	30	1 "	0.033	(4461)	3.6494	Streifenwechsel
60	60	30 Sek.	0.891—1	—	—	
61	100	30 "	0.745—1	—	—	
62	+	3 "	—	—	—	
63	+	3 "	—	—	—	
64	140	30 "	0.613—1	5200	3.7160	
65	180	20 "	0.479—1	5569	3.7458	
66	208	20 "	0.377—1	—	—	
67	60	30 "	0.891—1	4603	3.6630	
68	+	3 "	—	—	—	

Zusammenfassung.

1. Absorptionsmessungen an auf Spiegelglasplatten gegossenen Gelatineemulsionen von Bromsilber, die mit AgClO_4 -Lösung bzw. mit KBr -Lösung getränkt waren und deshalb adsorbierte Ag - bzw. Br -Ionen enthielten, zeigten bei ähnlichem Verlauf der Extinktionskurven wie bei den Versuchen an Hydrosolen, ebenfalls eine Verstärkung der

Extinktion des Silberkörpers gegenüber der des Bromkörpers, die etwa 17% im nahen Ultraviolett und Blau beträgt und bis auf etwa 60% bis 70% im Gelbrot ansteigt und daselbst einer Erweiterung des Absorptionsbereichs bis zu 500 Å nach längeren Wellen gleichkommt.

2. Analoge Messungen am Thallokörper zeigten, dass die an Silberbromid adsorbierten Thalloionen eine Wirkung haben, welche derjenigen der Silberionen ähnlich, aber unter vergleichbaren Bedingungen etwa halb so gross ist.

3. Es wurde die spektrale, photochemische Empfindlichkeit der in verschiedenen Lösungen gebadeten und deshalb verschiedene adsorbierte Ionen enthaltenden Emulsionsplatten untersucht. Die Resultate stehen im Einklang mit den entsprechenden Beobachtungen an bindemittelfreiem Bromsilber und mit den Absorptionsmessungen.

Bei der Durchführung der vorliegenden Untersuchung hatten wir uns der dauernden Förderung durch Herrn Prof. Dr. K. FAJANS zu erfreuen. Wir gestatten uns, dafür unseren ergebensten Dank auszusprechen.

Ferner wurde die Arbeit in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und von der I. G. Farbenindustrie A. G., Abt. Agfa, durch Überlassung wertvollen Plattenmaterials unterstützt.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wiss.
Physikal.-chem. Abteilung.

Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff.

Von

A. J. Leipunsky und A. W. Sagulin.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 28.)

Die Oxydationsreaktion von Quecksilberdampf unter dem Belichtungseinfluss von Quarzbogenlicht und der Bombardierung mit Elektronen von verschiedener Geschwindigkeit ist hier untersucht worden. Es ergab sich, dass die Reaktion durch ein angeregtes Quecksilberatom hervorgerufen wurde, in welchem das Valenzelektron auf die nächste Bahn gehoben wurde.

Wie bekannt, wurde die expotentielle Abhängigkeit der Geschwindigkeit der meisten Reaktionen von der Temperatur von ARRHENIUS mit Hilfe der Annahme der aktiven Moleküle erklärt, d. h. der Moleküle mit einem gewissen Energieüberschuss. Solche aktiven Moleküle können sein: 1. jegliche Bestandteile, in welche das normale Molekül zerfällt, wie z. B. Chloratome im Falle der Reaktion von $H_2 + Cl_2$; 2. Moleküle von kinetischer Energie, die einen gewissen Grenzwert überschreiten; 3. Moleküle mit einem Überschuss an potentieller Energie — angeregte Moleküle.

Unsere Aufgabe bestand darin, zu beweisen, dass der dritte Typus der Aktivierung tatsächlich stattfindet — wenn auch nur in einigen Fällen. Obgleich die theoretische Möglichkeit hierzu recht augenscheinlich ist, liefern die in der Literatur vorhandenen Angaben keine genügenden Beweisgründe für diese Aussage. Wie jetzt bekannt ist, bewirkt das Licht im Falle von einigen photochemischen Reaktionen die Spaltung des Moleküls in Bestandteile, die schon aktiv sind, d. h. die Reaktion kann auf dem ersten Wege vor sich gehen. Um eine Reaktion zu finden, die auf dem dritten Wege zustande kommt, muss man ein einatomiges Gas nehmen und es durch Licht oder Elektronenstoß anregen, wobei man sich die Überzeugung verschaffen muss, dass diese Agentien auf die zweite Komponente der Reaktion keine Wirkung ausüben.

Dazu nahmen wir Quecksilberdampf und Sauerstoff und untersuchten ihre gegenseitige Umsetzung unter dem Einflusse der Belichtung mit Quecksilberbogenlicht oder unter dem Einfluss einer Elek-

tronenbombardierung. Dabei stellte es sich heraus, dass in photochemischer Hinsicht nur die Linie 2537 wirksam war; von Elektronen erwiesen sich als aktive nur solche, die ein Feld von 5 Volt durchlaufen hatten, was mit dem ersten Resonanzpotential übereinstimmt. Hieraus folgt, dass die Aktivierung im gegebenen Falle in der Anregung des Quecksilberatoms besteht.

§ 1. Reaktion von Hg und O_2 unter Lichteinwirkung¹⁾.

Das aus Quarz bestehende Reaktionsgefäß *A* (Fig. 1) hat ein Zusatzrohr *D* mit einem im Vakuum sublimierten Quecksilbertropfen. Durch den Schliff *E* wird das Gefäß mit dem Quecksilberverschluss *L* verbunden, durch welchen das Auspumpen und das Füllen mit Sauerstoff ausgeführt wird. Dieser wurde anfangs durch Zerlegung von Bertholetsalz gewonnen, in den folgenden Versuchen jedoch durch Elektrolyse schwacher Schwefelsäure zwischen Platinelektroden und wurde mehrere Tage über P_2O_5 getrocknet. Als Lichtquelle diente HAEREUS' Quecksilberbogen, dessen unterer Teil in ein Gefäß mit Wasser versenkt wurde, während der obere Teil durch einen Wasserstrahl abgekühlt wurde: ausserdem befand sich in den meisten Versuchen neben dem Bogen noch ein Magnet.

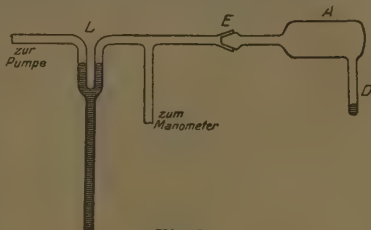


Fig. 1.

In einigen Fällen wurde zwischen dem Bogen und dem Reaktionsgefäß noch ein mit Quecksilberdampf bei 20 bis 40° gefülltes Filter angebracht. Es bestand aus einem Glaszylinder von 3 cm Durchmesser und einer Länge von 6 cm, welcher von beiden Seiten durch planparallele Plättchen aus Kristallquarz geschlossen war. Der Filter wurde bis auf 10^{-5} mm ausgepumpt, der Druck des Quecksilbers wurde durch Erwärmung im Ofen reguliert. Das Gefäß *A* wurde mittels LANGMUIRS Pumpen bis zu 10^{-5} mm evakuiert und dann mit dem Bunsenbrenner solange durchgewärmt, bis bei geschlossenem *L* kein Anstieg des Drucks mehr zu beobachten war. Da bei Belichtung mit Quarzbogenlicht auch in einem gut ausgepumpten und entgasten

¹⁾ Dieser Teil der Arbeit ist von A. W. SAGULIN im Jahre 1925–1926 begonnen und in der Sitzung des Rates des Staatlichen Physikalisch-Technischen Instituts im September 1926 vorgetragen worden.

Gefäße eine Gasausscheidung bis zu 0.01 mm beobachtet wurde, so wurde das Gefäß noch im Laufe von weiteren 4 Stunden bei ununterbrochener Belichtung ausgepumpt. Darauf wurde Sauerstoff bis zum erforderlichen Druck eingeführt, und es wurde die photochemische Reaktion an der am MacLeod-Manometer gemessenen Druckverringerung verfolgt. Die meisten Versuche wurden bei Zimmertemperatur des Gefäßes *A* und der Zusatzröhre *D* ausgeführt.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt:

Versuch 1. Die Temperatur etwa 20°, ohne Filter; Entfernung zwischen *A* und dem Bogenfenster 1 bis 2 mm; Stromstärke im Bogen 4.7 Amp.; Anfangsdruck des Sauerstoffs 0.3 mm. Die typische Kurve, die unter diesen Bedingungen erhalten wird, ist auf Fig. 2 dargestellt.

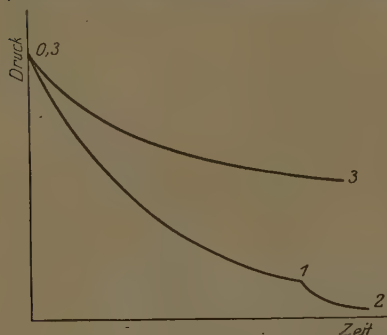


Fig. 2.

Das dabei erhaltene HgO ist in Form eines Niederschlags an den Wänden wahrnehmbar, der sich vom Anfang des Geräts bis zu dessen Mitte hinzieht, wobei die Dichte des Niederschlags allmählich abnimmt. Es gelang nicht, in verschiedenen Versuchen ein völliges Zusammenfallen der Kurven zu erzielen, was augenscheinlich durch die unbeständige Belastung des Bogens bedingt war.

Aus der Kurve Fig. 2 ist ersicht-

lich, dass die Reaktion nicht zu Ende geht, sondern sich einem gewissen Grenzdruck des Sauerstoffs nähert. Dieser Umstand ist augenscheinlich auf die Abschwächung des Lichts durch den Niederschlag zurückzuführen. Dass dies wirklich der Fall ist, ist aus Kurve 2 und 3 ersichtlich. Die Kurve 2 ist auf folgende Weise erhalten worden: bei einem bestimmten Reaktionsstadium und einem Druck des Sauerstoffs von 0.038 mm wurde der übrig gebliebene Sauerstoff ausgepumpt, das Gerät zwecks Entfernung des Anflugs ausgeglüht, worauf frischer Sauerstoff bis zu demselben Druck eingeführt wurde. Hierbei wächst die Reaktionsgeschwindigkeit an und der Druck sinkt bis auf einen niedrigen Wert. Die Kurve 3 erhielten wir in dem Falle, wo der Anflug vom vorhergehenden Versuch nicht entfernt wurde; die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich und der Grenzwert des Drucks ist höher.

Versuch 2. Die Reaktion wird mit einem Filter ohne Quecksilber ausgeführt. Sie verläuft etwas langsamer, doch kann nach einer mehrstündigen Wirkung des Bogens ein starker Niederschlag wahrgenommen werden. In dieser Zeit wurde 0.2 mm des Sauerstoffs völlig verbraucht. Im zweiten Falle befand sich Quecksilber im Filter, das bis 35° erwärmt wurde. Jetzt konnte im Laufe von 3 Stunden nicht die geringste Veränderung des Drucks wahrgenommen werden. Diese Versuche wurden mehrere Male mit demselben Resultat ausgeführt. Bei Benutzung eines Filters von Zimmertemperatur konnte eine schwache Senkung des Drucks (von einigen Hundertstel Millimetern) festgestellt werden. Wenn der Bogen ohne Abkühlung und ohne Magent brannte (starke Selbstumkehr), konnte man auch ohne Filter und bei einer Entfernung zwischen Gefäss und Bogen von 2 bis 3 mm keinen Niederschlag beobachten, und der Druck verringerte sich im Laufe dieser 3 Stunden nur sehr unbedeutend.

Versuch 3. Das Gefäss A wurde mit einem Bogen zwischen Elektroden aus Eisen oder Aluminium beleuchtet (die Stromstärke im Bogen betrug 10 Amp.), wobei keine Spuren einer Reaktion wahrzunehmen waren.

Alle diese Versuche beweisen zweifellos die Tatsache, dass nur die Linie 2537 photochemisch aktiv erscheint, und dass folglich im Reaktionsprozess das angeregte Quecksilberatom eine aktive Rolle spielt. Die primäre Bildung von Ozon ist augenscheinlich von geringer Bedeutung¹⁾.

Bei einem Sauerstoffdruck von 0.3 mm verändert sich der Verlauf der Reaktion erheblich. Als Beispiel führen wir die auf Fig. 3 dargestellte Kurve an, welche bei anfänglichem Druck des Sauerstoffs von 0.8 mm aufgenommen wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist anfangs gering und steigt darauf langsam bei der Verringerung des Drucks, die infolge der Reaktion eintritt, worauf sie schliesslich den-

¹⁾ 1 1/2 Jahre nach Vollendung dieses Teiles der Arbeit veröffentlichte NOYES (J. Amer. Chem. Soc. 5, 49, 1928) eine analoge Arbeit, deren Ergebnisse unseren Versuchen widersprachen. Der Autor nimmt an, dass die ursprüngliche Bildung von Ozon in der Reaktion die Hauptrolle spielt. Wie seine Ergebnisse mit den von uns gefundenen zu vereinbaren sind, bleibt uns ganz unverständlich. Doch ist festzustellen, dass seine Versuche mit einem 1 bis 2 cm langen Filter, in dem sich das Quecksilber bei Zimmertemperatur befand, den unseren nicht widersprechen. Denn auch bei diesen hörte die Reaktion erst bei 35° C gänzlich auf. Ausserdem ist es durchaus bemerkenswert, dass die Senkung des Sauerstoffdruckes in unseren Versuchen bedeutend grösser ist als bei ihm.

selben Charakter wie auf Fig. 2 annimmt. Wenn man von einem anfänglichen Druck von 2 mm ausgeht, verläuft die Reaktion so langsam, dass erst nach Verlauf von 3 Stunden Spuren von einem sehr schwachen Niederschlag von HgO wahrgenommen werden können. Es genügt,

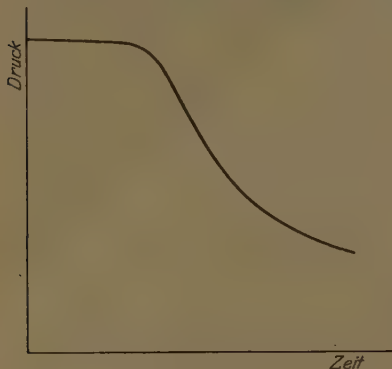


Fig. 3.

hierauf den Sauerstoff teilweise auszupumpen, um schon nach 1 Stunde einen ganz deutlich wahrnehmbaren Niederschlag zu erhalten.

Bei Erhöhung des Quecksilberdampfdrucks durch Erwärmung des Geräts stieg die Reaktionsgeschwindigkeit an, und ausserdem nahm die Reaktion auch bei einem Druck von 2 bis 3 mm einen recht günstigen Verlauf. Je mehr sich die Dichte des Quecksilberdampfes vergrösserte, desto mehr zog sich der Niederschlag in der Richtung des Bogens zusammen, was vollkommen der Behauptung entspricht, dass das angeregte Quecksilberatom, und nicht das Ozon, aktiv ist.

§ 2. Reaktion zwischen Hg und O_2 unter Einwirkung von Elektronenstössen.

Die Reaktion wurde in einem, auf Fig. 4 dargestellten Gerät ausgeführt. Das Gefäss A befindet sich im elektrischen Ofen O_1 . Das

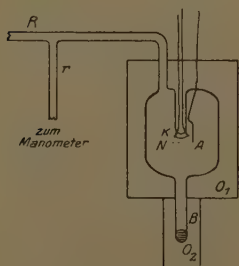


Fig. 4.

Zusatzrohr B , in welchem sich Quecksilber befindet, ist im Ofen O_2 . Durch Erwärmung dieses Teiles wird ein bestimmter Druck des Quecksilberdampfes im Gerät erhalten. — Der Ofen O_1 dient zur vorläufigen Entgasung des Geräts. In den weiteren Versuchen wird seine Temperatur, im Vergleich zu derjenigen des Ofens O_2 , etwas gesteigert. Im Gerät A wird eine Oxydkathode K auf Glasfuss befestigt, sowie das Netz N . Der Druck wird mit dem MacLeod gemessen. Es erwies sich,

dass die Oxydation des Quecksilbers beim Glühen von K unabhängig von der zwischen Kathode und Netz angelegten Potential-

differenz verläuft. Diese Reaktion wurde eingehend untersucht; ein Bericht darüber wird bald veröffentlicht werden. Bei einem gegebenen Quecksilberdampfdruck zeigte sich ferner die Geschwindigkeit der Oxydation von Quecksilber unter dem Einfluss des glühenden Platins auch unabhängig vom Sauerstoffdruck, aber nachdem dieser, im Mac Leod gemessen, eine gewisse bestimmte Höhe erreicht hatte, welche wir als Minimaldruck bezeichnen wollen, hörte die Reaktion scheinbar auf, der Druck im Mac Leod veränderte sich nicht mehr. Dieser Erscheinung liegt indessen nur der Umstand zugrunde, dass das Manometer und das Gefäß *A* sich auf verschiedenen Temperaturen befanden und dass infolgedessen ein beständiger Diffusionsstrom des Quecksilberdampfes stattfand, welcher einen gewissen Druck im Mac Leod kompensiert. Je höher die Temperatur im Gefäß *A* war, desto früher trat das scheinbare Aufhören der Reaktion ein. Wenn man aber die Temperatur des Gefäßes und Manometers gleich hielt und die Versuche im Thermostat ausführte, so konnte kein Minimaldruck beobachtet werden. Hier ging die Reaktion bis zum völligen Verbrauch des Sauerstoffs vor sich.

Der Minimaldruck verringerte sich bei hohem Quecksilberdruck und starkem Elektronenstrom, sobald die Potentialdifferenz zwischen Kathoden und Netz 5 Volt erreichte, wie aus Fig. 5 ersichtlich, während ein Feld unter 5 Volt gegenüber dem spannungslosen Zustande keinerlei Abweichungen ergab. Es fällt recht schwer, diese Tatsache zu erklären,

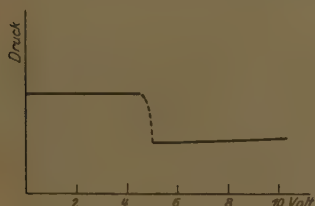


Fig. 5.

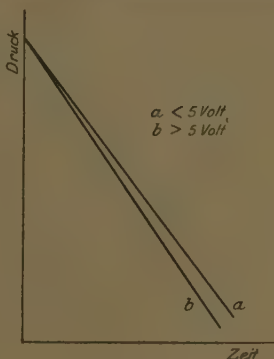


Fig. 6.

doch steht eins ausser Zweifel, dass diese Veränderung des Minimaldrucks mit der Erscheinung angeregter Quecksilberatome verbunden ist.

Ausserdem konnte bei starken Elektronenströmen bemerkt werden, dass die Neigung der Kurve, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit

sich im Sinne einer Erhöhung veränderte, sobald die Potentialdifferenz 5 Volt erreichte. Diese Erscheinung ist auf Fig. 6 dargestellt. In diesem Fall schliesst sich der unter dem Einfluss des glühenden Platins verlaufenden Reaktion die mit der Anwesenheit angeregter Quecksilberatome verbundene Reaktion an. Nun liegt das Anregungsniveau des Sauerstoffmoleküls nahe bei 2 und 6 Volt, die Veränderung der Reaktion tritt bei 5 Volt ein, was darauf hinweist, dass das Quecksilberatom erregt wird.

§ 3. Diskussion der Ergebnisse.

Als Resultat dieser Arbeit muss die Tatsache als festgestellt gelten, dass die Reaktion der Oxydation des Quecksilbers, im photochemischen Falle, wie auch im Falle von Erregung mittels Elektronenstößen zwischen dem angeregten Quecksilberatom und dem Sauerstoff vor sich geht. Es ist möglich, dass die Reaktion laut folgendem Schema zustande kommt:



Das sich bei der Reaktion 3 bildende HgO besitzt einen Energievorrat von 102 cal., d. h. beinahe ausreichend zur Erregung von Hg laut Schema



Bei diesem Schema ist die Möglichkeit einer Bildung von Ketten nicht ausgeschlossen. Das Vorhandensein von Ketten würde das Auftreten eines Sauerstoffdrucks, bei welchem die Geschwindigkeit der Bildung von Hg ein Maximum erreicht, erklären.

Ein Einfluss der ursprünglichen Ozonbildung auf diese Reaktion in der vorliegenden Arbeit konnte nicht festgestellt werden.

Zum Schlusse halten wir es für unsere angenehme Pflicht, Herrn N. N. SEMENOFF für sein beständiges Interesse und seine Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit unseren Dank auszusprechen.

Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgen-Institut.

Die Oxydation des Quecksilbers in Gegenwart von glühendem Platin.

Von

A. J. Leipunsky.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 28.)

Während der Untersuchung der Oxydation von Quecksilberdampf bei niedrigem Druck unter dem Einfluss des Stosses der von einer glühenden oxydbedeckten Platinfolie ausgehenden Elektronen wurde die Tatsache festgestellt, dass die Oxydation auch in Fällen der Abwesenheit von Elektronen stattfindet, und zwar entweder infolge von Wärmeaktivierung einer der Reaktionskomponenten oder infolge heterogener Katalyse.

Die Erforschung der Kinetik dieser Reaktion hat es ermöglicht, den Verlauf derselben aufzuklären.

Experimentale Anordnung und Ergebnisse.

Das Schema der Apparatur ist auf Fig. 1 dargestellt. Das Gefäß *A*, in welchem sich eine durch elektrischen Strom heizbare Platinfolie *K* befindet, wird in einen Ofen *O*₁ eingeführt. In die Zusatzröhre *B* wird Quecksilber eingegossen und durch Erwärmen desselben in einem besonderen Ofen *O*₂ der Druck des Quecksilberdampfes im Apparat eingestellt. Durch ein Rohr wird das Gerät mit einem LANGMUIRSchen Pumpenaggregat ausgepumpt. Das Rohr *r* führt zum MacLeodmanometer, das Rohr *R* zum Gefäß mit Sauerstoff, der entweder durch Elektrolyse oder aus Quecksilberoxyd gewonnen und in beiden Fällen über Pentoxyd getrocknet wurde. Der Versuch wurde auf folgende

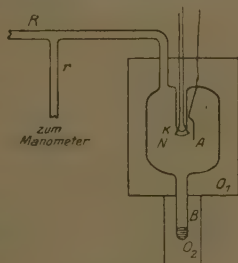


Fig. 1.

Weise ausgeführt. Anfangs wurde das ganze Gefäß stark erwärmt und ausgepumpt, zwecks Entfernung der adsorbierten Gase. Dasselbe wurde mit der Platinfolie *K* vorgenommen. Darauf wurden die Öfen *O*₁ und *O*₂ bis zu einer geeigneten Temperatur abgekühlt und Sauerstoff in das Gefäß bis zu einem Druck von 0.1 bis 1 mm eingeführt. Endlich wurde die Heizung der Folie *K* eingeschaltet und der

Druck des Sauerstoffs im Gerät mit dem MacLeod in regelmässigen Zeitintervallen gemessen.

Beispiele von auf diese Weise erhaltenen Kurven sind auf Fig. 2 dargestellt. Beide Kurven sind bei einem und demselben Quecksilberdampfdruck, jedoch bei verschiedenen Temperaturen der Platinfolie aufgenommen. Die Kurve 1 wurde im Laufe von 20 Minuten aufgenommen, die Kurve 2 jedoch während 100 Minuten. Aus diesen Kurven ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit (die Neigung der Kurve) ausschliesslich von der Temperatur des Platins abhängt und mit ihr steigt, während sie fast gar nicht von dem Druck des Sauerstoffs abhängt. Bei Anwendung verschiedenen Drucks des Quecksilberdampfes konnte festgestellt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anstieg des Drucks des Quecksilberdampfes sinkt, d. h. die Neigung der erhaltenen Geraden abnimmt.

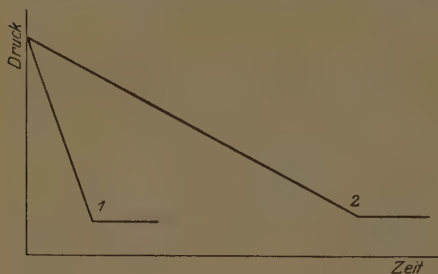


Fig. 2.

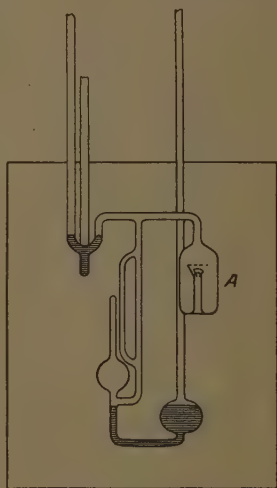


Fig. 3.

Auf allen oberhalb Zimmertemperatur erhaltenen Kurven war an ihrem Ende ein Knick sichtbar; von einem gewissen Punkt an veränderte sich der Druck im Gerät nicht mehr. Diese Erscheinung lässt sich auf die Weise erklären, dass das Quecksilber bei höheren Temperaturen aus dem Gerät in kältere Teile der Apparatur destilliert und so einen Quecksilberdampfstrom hervorruft, welcher eine bestimmte Druckdifferenz kompensieren kann. Sobald der Druck in den kälteren Teilen der Apparatur dem Drucke gleich wird, welcher durch den vorhandenen Quecksilberdampfstrahl kompensiert werden kann, hört der Druck im Manometer auf, sich zu verändern, auch wenn die Reaktion im Gerät fort dauert.

Um diese Annahme zu verifizieren, war es notwendig, eine derartige Anordnung der Apparatur vorzusehen, bei welcher jegliche Diffusionsströme, d. h. Temperaturdifferenzen im Gerät und im Manometer, vermieden werden könnten. Eine derartige Anordnung ist auf Fig. 3 dargestellt.

Ein Gerät A, ein verkürztes Manometer und ein Quecksilberverschluss wurden in einem Thermostat untergebracht, bei dem durch ein Fensterchen die Messung des Drucks vorgenommen werden konnte. Auf diese Weise war die Temperatur im ganzen Umfang eine gleichmässige und es konnten keine Diffusionsströme dabei stattfinden. Die bei dieser Anordnung erhaltenen Kurven wiesen, wie es zu erwarten war, keinen Knick auf und gingen bis zur Durchkreuzung der Abszissenachse.

Ausser den Versuchen mit glühendem Platin wurden noch solche mit glühendem Nickel vorgenommen. In diesem Falle gelang es nicht, irgendwelche Spuren einer Bildung von Quecksilberoxyd zu entdecken. Somit können folgende Tatsachen als festgestellt betrachtet werden:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit Temperaturerhöhung des Platins zu.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vom Druck des Sauerstoffs nicht ab.
3. Die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert sich bei Erhöhung des Quecksilberdampfdrucks.
4. Glühendes Nickel ist unwirksam.

Diskussion der Ergebnisse.

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Kinetik der untersuchten Reaktion zu erklären: 1. die Reaktion verläuft im durchwärmten Raum um das Platin als eine typische Gasreaktion; 2. die Reaktion ist eine Katalyse im heterogenen System.

Bei Verlauf der Reaktion im erwärmten Raum ist ihre Geschwindigkeit der Anzahl der Zusammenstösse zwischen Quecksilber- und Sauerstoffatomen, die sich im erwärmten Raum befinden, proportional, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit müsste dem Produkt des Quecksilberdampf- und Sauerstoffdrucks proportional sein. In Wirklichkeit aber ist dieses nicht der Fall.

Ausserdem müsste, wenn dies der Fall wäre, die Reaktionsgeschwindigkeit keineswegs vom Material des erwärmten Streifens abhängen. Da aber die Versuche mit glühendem Nickel resultatlos ver-

liefen, so ist das noch ein weiterer Beweis, dass die Reaktion nicht als Wärmereaktion vor sich geht und folglich ist sie eine katalytische.

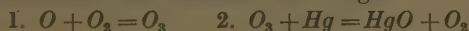
Um dann die Abhängigkeit dieser Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des Sauerstoffs und Quecksilbers zu erklären, muss man annehmen, dass: 1. der Sauerstoff am Platin aktiviert wird und 2. dass die Adsorptionswärme des Quecksilbers eine geringere als diejenige des Sauerstoffs ist. Wenn das der Fall ist, so wird die vom Quecksilber eingenommene Platinoberfläche vom Druck des Quecksilbers abhängig sein. Je grösser der Druck des Quecksilbers, ein desto grösserer Teil der Platinoberfläche wird vom Quecksilber beansprucht werden, und ein desto kleinerer Teil wird für den Sauerstoff übrig bleiben. Da die Wärmeadsorption des Sauerstoffs eine sehr bedeutende ist, so ist die Oberfläche schon unter dem Druck, bei welchem die Reaktion vor sich geht, fast ganz mit Sauerstoff gesättigt und eine weitere Druckerhöhung des Sauerstoffs verändert tatsächlich nur wenig die Menge des auf dem Platin adsorbierten Sauerstoffs. Hieraus folgt, dass 1. die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des Sauerstoffs nicht abhängig sein wird und 2. dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich bei Druckerhöhung des Quecksilbers verringern wird. Um den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Temperatur des Platins zu erklären, können folgende Gründe in Betracht kommen: 1. bei Temperaturerhöhung verringert sich merklich die vom Quecksilber eingenommene Oberfläche, so dass die mit Sauerstoff besetzte sich vergrössert; 2. die Aktivierung des Sauerstoffs auf dem Platin ist ungenügend, weswegen noch eine Wärmeaktivierung des adsorbierten Sauerstoffs erforderlich ist; 3. es findet noch eine Veränderung der Oberfläche und eine Wärmeaktivierung des adsorbierten Sauerstoffs statt. — Wenn Fall 2 richtig wäre, so würden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen verhalten wie $e^{-\frac{Q}{RT}}$, wo Q diejenige ergänzende Aktivierungsenergie ist, welche zu der Aktivierung durch Adsorption hinzutreten muss. In Wirklichkeit ist dieses jedoch nicht der Fall. Es erweist sich, dass je grösser die Temperaturdifferenz, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen werden, desto geringer ist die berechnete Aktivierungswärme. Im ersten und dritten Falle wäre dieses eventuell zu erwarten. Es ist jedoch bei der relativen Unvollkommenheit der Versuche und der Berechnungen nicht möglich, festzustellen, welche von ihnen tatsächlich stattfindet.

Danach kann als erwiesen angesehen werden, dass die Reaktion als heterogene Katalyse am Platin stattfindet. Aber es mag noch einmal die Möglichkeit erörtert werden, dass sie doch im erwärmten Gasraum sich abspielt, aber nicht als normale Wärmereaktion, sondern so, dass Moleküle aktiven Sauerstoffs vom Platin ausgesandt werden, welche dann im Gasraum mit Quecksilber reagieren. Die Anzahl der ausgesandten Moleküle hängt von der Anzahl der adsorbierten Moleküle und der Temperatur ab, folglich wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des Sauerstoffs, des Quecksilbers und von der Temperatur dieselbe sein, wie bei Annahme der heterogenen Katalyse. Der sich losreissende aktive Sauerstoff kann voraussichtlich aus Atomen O oder Ozonmolekülen O_3 bestehen.

Der Reaktionsverlauf kann dann auf folgende Weise niedergeschrieben werden: $O + Hg = HgO'$, das Zeichen bei HgO weist auf einen grossen Vorrat an potentieller Energie hin, welcher gleich der Hälfte der Dissoziationswärme der Sauerstoffmolekel zusammen mit der Reaktionswärme ist. Ferner $HgO' + Hg = HgO + Hg'$, wobei Hg' das erregte Quecksilberatom ist. Das erregte Quecksilberatom muss dann bei seiner Rückkehr in den normalen Zustand eine Linie von 2537° Amp. ausstrahlen.

Es wurden Versuche gemacht, die Anwesenheit dieses Lichts durch Beobachtung eines Photostromes festzustellen, der von einer im Reaktionsraum befindlichen Platte ausging, aber es erwies sich, dass ein solcher nicht auftrat, eine Tatsache, die mit einer Genauigkeit bis zu 10^{-14} Amp. festgestellt wurde.

Wenn andererseits die Reaktion den Weg



einschlagen sollte, oder wenn die erste Reaktion ohne die zweite vorhanden wäre, so müssten wir im Gerät Ozon haben und dies Ozon müsste sich auch ohne Anwesenheit von Quecksilber im Gerät bilden. Um das Auftreten des letzteren festzustellen, wird das ganze Gerät in flüssige Luft getaucht, in die Zusatzröhre wird eine Lösung für eine Jodstärkereaktion auf Ozon eingegossen, dieser wird darauf eingefroren; in das Gerät wird Sauerstoff eingeführt und der Platinstreifen im Laufe mehrerer Stunden geglüht. Darauf wurde der Fortsatz mit der Lösung abgeschnitten und die Reaktion auf Ozon vorgenommen. Keine Spuren von Ozon waren zu bemerken, obgleich nicht nur eine wahrnehmbare Jodstärkereaktion zu erwarten war, sondern auch eine bemerkliche Senkung des Drucks, welche ebenfalls beobachtet werden konnte.

Aus diesen Versuchen kann augenscheinlich der Schluss gezogen werden, dass die Reaktion nicht im Raume, sondern auf der Oberfläche stattfindet. Auf dem Teil der Platinoberfläche, welche von Quecksilber frei ist, wird der Sauerstoff adsorbiert. Bei der Adsorption wird der Sauerstoff aktiviert. Die Bildung von Quecksilberoxyd geht auf der Platinoberfläche vor sich, und das sich bildende Quecksilberoxyd entfernt sich von der Oberfläche und setzt sich an den Wänden des Geräts an.

Zusammenfassung.

Die Kinetik der Oxydation von Quecksilberdampf in Gegenwart von glühendem Platin ist untersucht worden. Es erweist sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck des Sauerstoffs kaum abhängt, sich bei Druckerhöhung des Quecksilbers verringert und mit Temperaturerhöhung des Platins anwächst.

Dieser Verlauf der Reaktion kann erklärt werden durch die Annahme, dass die Reaktion eine katalytische ist, und dass der Sauerstoff bei Adsorption auf der von Quecksilber freien Oberfläche von Platin aktiviert wird.

Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgen-Institut.

Zur Theorie des Ladungswechsels kolloider Teilchen.

Von

A. Eucken.

(Mit 2 Figuren.)

(Eingegangen am 22. 10. 1928.)

Aus der DEBYESchen Theorie der starken Elektrolyte ergibt sich zwanglos eine einfache Deutung des eigentümlichen Ladungswechsels kolloider Teilchen, während die bisherigen Erklärungen dieser Erscheinung zum Teil komplizierterer Hilfsannahmen (z. B. der einer selektiven Adsorption der Ionen) bedürfen und daher nicht restlos zu befriedigen vermögen.

Es sei daran erinnert, dass der Kernpunkt der DEBYESchen Elektrolyttheorie auf der Annahme beruht, dass ein Ion von einer entgegengesetzt geladenen Ionenatmosphäre umgeben ist. Charakteristisch für die mittlere Dichte der Ionenatmosphäre ist, dass dieselbe bei wachsender Gesamtkonzentration des Elektrolyten umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Konzentration abnimmt, ferner, dass mehrwertige Ionen auf die Verkleinerung einen sehr viel grösseren Einfluss ausüben als einwertige.

Man kann nun die DEBYESche Ionenatmosphäre durchaus mit der elektrischen Doppelschicht in Parallele stellen, welche sich an der Grenzfläche fest—flüssig, z. B. auf der Oberfläche kleiner kolloid gelöster Teilchen ausbildet. Auch hier sinkt die mittlere räumliche Ladungsdichte, ebenso wie bei der Ionenatmosphäre, um ein einzelnes Ion nicht diskontinuierlich auf den Wert Null ab, sondern allmählich, wenn auch innerhalb kleiner Dimensionen¹⁾. Während aber bei der Wanderung eines einzelnen Ions der Geschwindigkeitssprung hauptsächlich zwischen dem Ion und dem Schwerpunkt der Ionenatmosphäre liegt, befindet er sich bei der Bewegung grösserer Teilchen erheblich weiter aussen. Die Verhältnisse werden veranschaulicht durch Fig. 1, auf welcher die ausgezogene Kurve die mittlere räumliche Ladungsdichte ρ_r als Funktion des Abstands von der Grenzfläche darstellt. Hier möge sich der Geschwindigkeitssprung Teilchen—Flüssigkeit etwa in der Gegend der Linie AB befinden, dann besitzt das Teilchen gegen-

¹⁾ Hierauf wies wohl als erster GONY [J. de phys. (4) 9, 457. 1910] durch seine Hypothese der „diffusen Doppelschicht“ hin.

über der Flüssigkeit nur einen relativ kleinen wirksamen Ladungsüberschuss Δe , welcher durch die Fläche $A'DC$ dargestellt wird, da die gesamten von der ausgezogenen Kurve und der Abszissenachse rechts und links eingeschlossenen Flächenstücke einander gleich sein müssen. Der Verlauf des Ladungsüberschusses Δe des gesamten be-

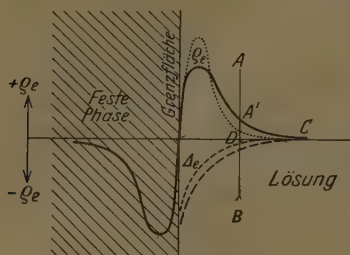


Fig. 1.

weglichen Systems (einschliesslich der an ihr haftenden Flüssigkeitsschicht) wird durch die gestrichelte Kurve (— — —) dargestellt. Verstärkt man die Elektrolytkonzentration, so wird nach DEBYE, wie es die feingestrichelten Kurven (\cdots und $----$) andeuten, die Ionenatmosphäre zusammengedrückt, während die Lage der Linie AB im allgemeinen erhalten bleibt.

Infolgedessen sinkt die wirksame Ladung Δe bzw. das mit dieser im engsten Zusammenhang stehende sogenannte elektrokinetische Potential ζ , und kann bei genügend hohen Elektrolytkonzentrationen praktisch den Wert Null erreichen¹⁾.

Um indessen den häufig beobachteten Vorzeichenwechsel der wirksamen Ladung, bzw. des elektrokinetischen Potentials verstehen zu können, bedarf es noch einer Verfeinerung der voranstehenden Betrachtung. In Wirklichkeit wird die Dichte des Ladungsüberschusses nicht völlig gleichmässig nach dem Innern der Lösung zu abklingen; wenn z. B. die äussere Belegung der Doppelschicht an der Grenzfläche positiv ist, wird sich in einiger Entfernung negative Elektrizität anhäufen; diese wird wieder in noch grösserer Entfernung einen kleinen Überschuss an positiver Elektrizität hervorrufen usw. Die Verhältnisse werden veranschaulicht durch Fig. 2a²⁾. Zeichnet man wieder, wie auf Fig. 1, den Überschuss der elektrischen Dichte $\pm \rho_e$ als Funktion des Abstands von der Grenzfläche auf, so gelangt man zu Fig. 2b, bei der ρ_e einen wellenförmigen Verlauf zeigt, doch muss selbstverständlich auch hier der gesamte von der Kurve ρ_e und der Abszissenachse einge-

¹⁾ Bis hierher wurde der oben skizzierte Gedankengang kürzlich bereits von H. MULLAR (Kolloidchem. Beih. 26, 257. 1928) nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ (durch Entwicklung der entsprechenden Formeln und eine Prüfung derselben an geeignetem Beobachtungsmaterial) verfolgt. ²⁾ Auf derselben ist nur der jeweilige Überschuss der positiven bzw. negativen Ladungen dargestellt.

geschlossene Flächeninhalt wieder gleich dem der entsprechenden Kurve in der festen Phase sein. Weiterhin ist in der Figur als gestrichelte Kurve der Überschuss der Gesamtelektrizität Δe gezeichnet vom

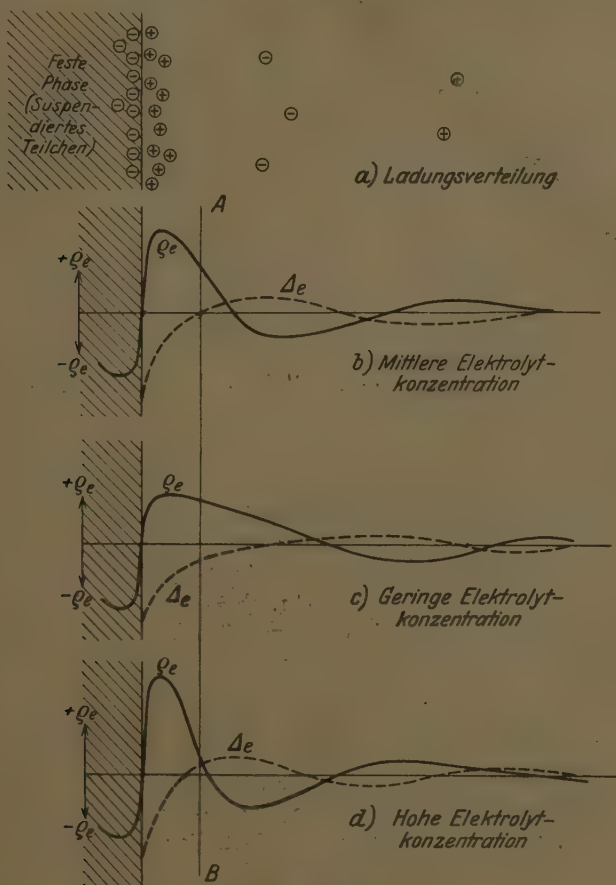


Fig. 2.

Innern des Teilchens an gerechnet bis zu einem bestimmten Punkt x der Abszissenachse. Man erkennt, dass nunmehr Δe und damit auch ζ sein Vorzeichen mehrere Male wechselt. Das ganze Kurvenbild wird nun entsprechend den vorangehenden Überlegungen um so mehr zu-

sammengedrängt, je höher die Elektrolytkonzentration ist. Es sei angenommen, die Schicht, in welcher sich das Teilchen gegen die Flüssigkeit verschiebt, liege wieder bei der Linie AB . Beginnt man bei einer sehr verdünnten Elektrolytlösung, so besitzt das gesamte Aggregat, wie Fig. 2c zeigt, eine gleichsinnige Ladung wie das Teilchen selbst; man hat somit im Prinzip dieselben Verhältnisse, wie sie auf Fig. 1 angenommen wurden.

Bei etwas höherer Elektrolytkonzentration (Fig. 2b) fällt die Gerade AB gerade auf den Punkt $\Delta e = 0$. Die Teilchen besitzen hier keine wirksame Ladung und kein elektrokinetisches Potential gegenüber der Lösung, so dass sie nicht mehr im elektrischen Felde wandern und sich zusammenballen und ausflocken. Eine weitere Steigerung der Elektrolytkonzentration hat zur Folge, dass Δe und ζ positiv werden (Fig. 2d) und das Teilchen daher in entgegengesetzter Richtung wie zuvor wandert. Schliesslich kann man durch einen noch höheren Elektrolytzusatz erreichen, dass der Punkt $\varrho_c = 0$ bis an die Linie AB herangeschoben wird: das elektrokinetische Potential wird hier ein zweites Mal gleich Null, so dass die Suspension wiederum auszuflocken vermag. Bis hierher entspricht die theoretische Erwartung durchaus den an zahlreichen kolloiden Lösungen angestellten Beobachtungen, vor allem wird auf Grund der DEBYESchen Theorie verstärkte Einflüsse mehrwertiger Ionen (sogenannte SCHULZESche Regel) ohne weiteres erklärt. Sollte es gelingen, den Punkt, bei welchen Δe ein zweites Mal gleich null wird, noch über die Linie AB nach dem festen Körper hin zu verschieben, so würde man in ein neues Stabilitätsgebiet der Lösung eintreten, bei welchem die Teilchen wieder in gleicher Richtung wandern wie anfangs, doch scheint es in der Regel nicht mehr möglich zu sein, dasselbe zu realisieren, da der übrigbleibende Überschuss Δe , wie es die Figur andeutet, immer kleiner wird, und daher schliesslich nicht mehr ausreicht, um die Teilchen gegeneinander stabil zu halten.

Dass durch die voranstehenden Überlegungen keineswegs sämtliche Ionenwirkungen auf kolloide Teilchen, die zum Teil individueller Natur sind, erfasst werden, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung. Z. B. dürfte der besondere Einfluss, den die OH - und H -Ionen auf das elektrokinetische Potential zahlreicher hydrophiler Kolloide, insbesondere der Eiweissstoffe ausüben, in hohem Masse von deren emphoteren Charakter abhängen.

Zur Kenntnis des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes.

Bemerkungen zu einer unter gleichem Titel erschienenen Abhandlung
von A. Eucken¹⁾.

Von

E. Grüneisen.

(Eingegangen am 23. 10. 28.)

Zu dem in der Überschrift genannten sehr beachtenswerten Aufsatz von A. EUCKEN habe ich an anderem Orte ausführlich Stellung genommen²⁾. Hier möchte ich nur zwei Bemerkungen machen, die meines Erachtens notwendig sind, um falsche Eindrücke zu verhüten, die bei der Lektüre des EUCKENSchen Aufsatzes entstehen könnten.

Die eine Bemerkung bezieht sich auf EUCKENS Äusserungen über das Gesetz der isothermen Geraden. Dessen Genauigkeit ist nach Herrn EUCKEN nur „relativ bescheiden“, die Beobachtungen lassen sich nach seinen Tabellen „namentlich beim Kupfer nur wenig genau wiedergeben“. jenes Gesetz sei „offenbar nur als eine Näherungsformel anzusprechen“. In der Tat fällt bei der Betrachtung der EUCKENSchen Tabellen sofort auf, dass die in den Spalten mit der Überschrift „Berechnung nach GRÜNEISEN und GOENS“ angegebenen λ_{ber} sehr viel schlechter mit den λ_{beob} übereinstimmen, als die von EUCKEN auf einem neuen Wege ausgewerteten λ_{ber} .

Hierzu ist zu sagen, dass die von Herrn EUCKEN unter der Überschrift „Berechnung nach GRÜNEISEN und GOENS“ mitgeteilten λ_{ber} keineswegs die nach dem Gesetz der isothermen Geraden wahrscheinlichsten sind. Herr EUCKEN hat nämlich, wie er mir freundlichst schrieb, die betreffenden λ_{ber} den Tabellen entnommen, welche ich früher³⁾ mitgeteilt habe. Nun handelte es sich dort aber nicht so sehr um den Nachweis, dass die lineare Beziehung gültig sei, als vielmehr darum, ob weitere Zusatzannahmen, die sich auf die Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temperatur bezogen, zu Recht beständen. Es wurde dort eine einfache Formel geprüft, welche zwar das Gesetz der isothermen Geraden als Spezialfall umfasst, aber nicht

¹⁾ A. EUCKEN, Z. physikal. Chem. 134, 220. 1928.
Physik, im Druck.

²⁾ E. GRÜNEISEN, Z.

³⁾ Z. Physik 46, 154 ff. 1927.

nur für eine Temperatur, sondern für jede beliebige Temperatur den Wärmewiderstand darstellen sollte. Dieser erhöhten Anforderung entsprechend fiel naturgemäss die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung sehr viel schlechter aus, als wenn man nur die Gültigkeit der isothermen Geraden geprüft hätte. Da letzteres bisher nur graphisch¹⁾ geschehen ist, was aber wohl nicht überzeugend genug gewirkt hat, so sei es gestattet, die zahlenmässige Prüfung in den folgenden Tabellen 1 bis 3 für Kupfer, Gold und Aluminium nachzuholen.

Tabelle 1. Kupfer.

$$\frac{1}{\lambda_{21.2^\circ}} = 0.0096 + \frac{\varrho}{2.22 \cdot 10^{-8} \cdot T}; \quad \frac{1}{\lambda_{83.2^\circ}} = 0.060 + \frac{\varrho}{2.35 \cdot 10^{-8} \cdot T}.$$

Bezeichnung der Probe	$\lambda_{21.2^\circ \text{ abs}}$		$\lambda_{83.2^\circ \text{ abs}}$	
	ber.	beob.	ber.	beob.
<i>Cu</i> 2	79	(88)	5.57	(5.57)
" 2b	74	88	5.56	5.57
" 4a	54.9	57.0	5.49	5.39
" 3	53.8	54.3	5.49	5.49
" 4	49.5	49.4	5.49	5.39
" 4b	46.3	46.3	5.40	5.30
" 6b	27.8	25.7	5.38	5.35
" 7a	26.3	27.4	5.35	5.32
" 6a	26.0	25.3	5.35	5.28
" 2a	24.9	24.1	5.23	5.21
" 6c	20.6	20.4	5.23	5.25
" 6	19.1	19.0	5.21	5.14
" 9	11.1	11.4	4.97	5.02
" 10a	6.33	6.19	4.08	4.06
" 10	3.48	3.57	3.57	3.57

Tabelle 2. Gold.

$$\frac{1}{\lambda_{21.2^\circ}} = 0.033 + \frac{\varrho}{2.2 \cdot 10^{-8} \cdot T}; \quad \frac{1}{\lambda_{83.2^\circ}} = 0.089 + \frac{\varrho}{2.8 \cdot 10^{-8} \cdot T}.$$

Bezeichnung der Probe	$\lambda_{21.2^\circ \text{ abs}}$		$\lambda_{83.2^\circ \text{ abs}}$	
	ber.	beob.	ber.	beob.
<i>Au</i> 12	15.8	15.7	3.36	3.32
" 13	15.5	15.5	3.34	3.32
" 14	14.8	15.4	3.34	3.37
" II	4.26	4.16	2.98	2.96
" IIa	3.51	3.53	2.89	2.90

¹⁾ E. GRÜNEISEN und E. GOENS, Z. Physik 44, 615. 1927.

Tabelle 3. Aluminium.

$$\frac{1}{\lambda_{21.2^\circ}} = 0.0105 + \frac{\varrho}{2.24 \cdot 10^{-8} \cdot T}; \quad \frac{1}{\lambda_{83.2^\circ}} = 0.122 + \frac{\varrho}{2.22 \cdot T}.$$

Bezeichnung der Probe	$\lambda_{21.2^\circ \text{ abs}}$		$\lambda_{83.2^\circ \text{ abs}}$	
	ber.	beob.	ber.	beob.
Al 1	20.0	20.0	3.47	3.46
„ 3	11.8	11.9	3.39	3.45
„ 100	2.92	2.93	2.70	2.67
„ 101	2.12	2.13	2.46	2.45
„ 21	1.376	1.37	2.08	2.08

Im Kopf der Tabellen stehen die Gleichungen der isothermen Geraden für die beiden Temperaturen 21.2° und 83.2° abs., λ ist das Wärmeleitvermögen, ϱ der spezifische elektrische Widerstand der Metallprobe¹⁾. Das lineare Gesetz stimmt hiernach fast durchweg ausgezeichnet, zum Teil sogar besser, als die mit mehr Konstanten arbeitenden neuen Formeln von EUCKEN (vgl. etwa dessen Tabelle 4, Aluminium). Nur für das reinste Kupfer, Cu 2 und Cu 2b, besteht bei 21.2° abs. eine Unstimmigkeit zwischen Rechnung und Beobachtung, in der man wohl eine deutliche Abweichung von dem Gesetz der isothermen Geraden sehen muss. Auf die Möglichkeiten ihrer Erklärung bin ich an der oben erwähnten Stelle²⁾ eingegangen. Entscheidendes wird sich erst sagen lassen, wenn das Versuchsmaterial bei tiefsten Temperaturen reichlicher zur Verfügung steht. Denn dass gerade beim reinsten Kupfer, nicht aber bei dem ebenso reinen Gold 12 die Unstimmigkeit auftritt, dürfte wohl mit dem höheren DEBYE'schen Θ des Kupfers zusammenhängen.

Meine zweite Bemerkung bezieht sich auf die Deutung, die Herr EUCKEN der so einfachen linearen Gesetzmässigkeit zu geben versucht hat, und zwar nur auf den ersten Deutungsversuch, den Herr EUCKEN selbst für unzureichend erklärt hat. In der Bezeichnungsweise schliesse ich mich Herrn EUCKEN an, mit dem Unterschiede, dass ich unter $[\varrho]$ den spezifischen elektrischen Widerstand eines ideal reinen Metallkristalls verstehe, unter ϱ den einer beliebigen Probe.

EUCKEN hat zunächst versucht, die Gleichung der isothermen Geraden

$$w = A' + \frac{\varrho}{ZT} = A' + \frac{[\varrho]}{ZT} + \frac{\zeta}{ZT} \quad (1)$$

¹⁾ Vgl. E. GRÜNEISEN und E. GOENS, Z. Physik 44, 615. 1927. ²⁾ E. GRÜNEISEN, Z. Physik, im Druck.

allein durch die Annahme zu deuten, dass das Wärmeleitvermögen sich additiv aus dem Isolatorleitvermögen λ_i und dem metallischen Leitvermögen λ_m zusammensetze, dass also

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_m; \quad \frac{1}{w} = \frac{1}{w_i} + \frac{1}{w_m}; \quad w = \frac{w_i}{1 + \frac{w_i}{w_m}} \quad (2)$$

sei. Da w_i bei Isolatoren mit steigender Verunreinigung und Deformation des Kristalls nach EUCKEN wächst, und da andererseits beim Metall der Zusatzwiderstand ζ ein Mass von Verunreinigung und Deformation ist, wurde die weitere Annahme zugefügt:

$$w_i = A + B\zeta, \quad (3)$$

wo A und B bei gegebener Temperatur und Metallsorte Konstanten sind. Durch Kombination von (2) und (3) ergibt sich in der Tat eine Gleichung

$$w = \frac{A + B\zeta}{1 + \frac{w_i}{w_m}}, \quad (4)$$

die mit (1) identifiziert werden könnte, wenn sowohl

$$\frac{A}{1 + \frac{w_i}{w_m}} = A' + \frac{[\rho]}{ZT} \quad (5)$$

wie auch

$$\frac{B}{1 + \frac{w_i}{w_m}} = \frac{1}{ZT} \quad (6)$$

bei gegebener Temperatur für alle Proben des gleichen Metalls konstant wären. Da A und B schon diese Bedingung erfüllen sollen, müsste auch $\frac{w_i}{w_m}$ bei gegebener Temperatur für alle Proben eines Metalls konstant sein.

Gegen diese Folgerung EUCKENS ist gewiss nichts zu sagen, sofern seine Voraussetzungen als richtig angenommen werden. Indessen muss ein Irrtum vorliegen, wenn Herr EUCKEN aus dem Verlauf einer isothermen Geraden, sagen wir bei der Temperatur T , die drei Konstanten A , B und $\frac{w_i}{w_m}$ in seinen Tabellen 1 bis 4 berechnet hat. Denn offenbar können nur die zwei durch die linken Seiten von Gleichung (5)

und (6) gegebenen Konstanten gefunden werden. Das Verhältnis $\frac{w_i}{w_m}$ bleibt völlig unbestimmt. Je nach seiner Wahl ändern die Konstanten A und B ihre Werte. Es kann also ohne neue Annahmen über das Grössenverhältnis des Isolatorleitvermögens zum metallischen Leitvermögen nichts ausgesagt werden, wenn ausschliesslich die Gleichungen (1), (2) und (3) zugrunde gelegt werden. Die von Herrn EUCKEN in den Spalten „Berechnungen nach GRÜNEISEN und GOENS“ mitgeteilten Zahlen für $\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$ sind also ohne Bedeutung.

Dagegen stützen sich die weiteren Deutungsversuche EUCKENS auf neue Annahmen und führen infolgedessen in den Spalten „Neue Auswertung“ auch zu eindeutig bestimmten Werten von $\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$.

Berichtigung zu der Arbeit „Über hochverdünnte Flammen. III.“

Von

M. Polanyi und G. Schay.

(Eingegangen am 20. 10. 1928.)

1. Auf S. 37 dieser Arbeit ist der N_2 -Druck, bei dem die Natriumfluoreszenz auf die Hälfte ausgelöscht wird, statt mit 1.5 mm^1) mit 20 mm angegeben. Führt man die richtige Zahl ein, so ergibt sich, dass bereits bei den mittleren Drucken die Auslöschung der angeregten Na -Atome durch Zusammenstösse mit N_2 -Molekülen wesentlich ins Gewicht fällt (etwa die Hälfte der gefundenen Auslöschung wäre auf diesen Vorgang zurückzuführen). Dieses Ergebnis würde zwar keinen grossen Einfluss auf die schliesslich gewonnenen Querschnittsverhältnisse $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ haben (da für diese nur die Anfangsneigung der Auslöschungsfunktion massgebend ist), doch wäre es mit dem gefundenen geradlinigen Verlauf der Auslöschungsfunktion gänzlich unvereinbar. Zur Lösung des Widerspruchs bleibt nur die Annahme übrig, dass unsere Schätzung der Reabsorptionszahl zu hoch ist, entweder dadurch, dass die Natriumdrucke etwas kleiner sind als angenommen, oder, was wahrscheinlicher ist, dass die bei der Chemilumineszenz emittierte D -Linie nicht die normale Dopplerbreite hat, sondern etwas breiter ist und daher weniger stark absorbiert wird. An den Schlussfolgerungen, die wir gezogen haben, ändert sich also nichts.

2. Ein weiterer Fehler ist uns bei der Berechnung des molekularen Anteils des Natriumdampfes unterlaufen. Bei einem Druck von 5.7 Bar beträgt dieser Anteil unter Zugrundelegung der von uns auf S. 43 ermittelten Dissoziationskonstante $2 \cdot 10^{-3}$. Also bei einem Strom von $2 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/sec}$ gehen $4 \cdot 10^{-9} \text{ Mole } Na_2/\text{sec}$ durch den Rohrquerschnitt. Die Anzahl der Lichtquanten, die hiernach im Höchstfalle emittiert werden können, ergibt sich durch Multiplikation von $4 \cdot 10^{-9}$ mit der LOHSCHMIDTSche Zahl zu $2.3 \cdot 10^{15}$.

Unsere Behauptung (S. 44), dass die gefundene Zahl von $7.2 \cdot 10^{13}$ emittierter Quanten durch die Umsetzung von Na_2 erklärt werden kann, gilt daher a fortiori.

¹⁾ MANNKOPF, Z. Physik **36**, 315, 1926.

Zur Topochemie der Kontaktkatalyse¹⁾.

Von

Georg-Maria Schwab und Erich Pietsch.

(Eingegangen am 11. 10. 28.)

Einleitung.

Die LANGMUIRSche Theorie der monomolekularen Adsorptionsschichten erlaubt in ihrer Anwendung auf katalytische Reaktionen in weitem Umfang das vorliegende kinetische Material in befriedigender Weise mathematisch darzustellen²⁾. Andere Beobachtungen an Katalysatoren, wie z. B. der Verlauf der Adsorptionswärmen, die verschiedenartige Beeinflussbarkeit von Adsorption und Reaktionsgeschwindigkeit, Erscheinungen bei der Vergiftung und der selektiven Katalyse, Einfluss von Zusätzen und der Vorgeschichte des Katalysators bleiben jedoch durch diese, homogene Oberflächen voraussetzenden Vorstellungen ungedeutet. HUGH S. TAYLOR³⁾ trägt diesen Erscheinungen durch eine Differenzierung der Oberflächen in dem Sinne Rechnung, dass gewisse ihrer Ausdehnung nach kleine Teile der Oberfläche, von ihm „aktive Zentren“ genannt, Träger der katalytischen Wirksamkeit sind. Von einer ganz anderen Seite, nämlich von dem Studium des Kristallwachstums ausgehend, konnten VOLMER und seine Schule⁴⁾ in geistvollen Untersuchungen den Nachweis führen, dass die monomolekularen Adsorptionsschichten als zweidimensionale Gase mit in der Oberfläche frei beweglichen Molekeln anzusehen sind. Diese Anschauung steht der implizite mit festen Adsorbatmolekeln arbeitenden Vorstellung LANGMUIRS und TAYLORS unverknüpft gegenüber.

Wir besitzen direkte experimentelle Hinweise darauf, wie eine Verknüpfung der beiden Anschauungskomplexe und damit eine Vereinheitlichung der Theorie der Grenzflächenchemie möglich ist.

¹⁾ Eine Zusammenstellung der eingeführten Symbole befindet sich auf S. 407.

²⁾ C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme. Ins Deutsche übersetzt und erweitert von E. PIETSCH und G. WILCKE. Leipzig 1928. G.-M. SCHWAB, Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen in: *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* Bd. VII. 276. Berlin 1928.

³⁾ H. S. TAYLOR, *J. phys. Chem.* 30, 145. 1926. *Proc. Royal Soc., London A* 108, 105. 1925.

⁴⁾ M. VOLMER, *Z. physikal. Chem.* 115, 253. 1925. M. VOLMER und G. ADHIKARI, *Z. physikal. Chem.* 119, 46. 1926.

FELMAN und ADHIKARI¹⁾ haben einen Jod-Molekularstrahl auf eine Seite eines Quecksilbertropfens gerichtet. Dabei bildet sich (durch ihre Verdampfung nachweisbar) auf dem ganzen Tropfen eine Schicht adsorbierten Jods, jedoch kommt es nicht zur Bildung von HgJ_2 . Erst wenn man die entgegengesetzte Seite des Tropfens mit einem HgJ_2 -Kristall berührt und so eine Dreiphasengrenzlinie HgJ_2 -Adsorptionsschicht—Dampf schafft, findet an dieser Linie, und nur an ihr, Reaktion unter Wachstum des Kristalls und Wanderung des adsorbierten Jods zur Reaktionslinie hin statt. Dass auch reine Gasreaktionen ihren Sitz in Phasengrenzlinien haben können, beweisen eindringlich die Versuche von BENTON und EMMET²⁾ über die Knallgasvereinigung an Nickel, sowie von LARSON und SMITH³⁾ über die an Nickel und Kupfer. Beide Reaktionen sind zunächst, solange noch eine Oxydhaut auf Kosten des anwesenden Sauerstoffs im Wachsen ist, autokatalytisch, und ihre Geschwindigkeit wird plötzlich fast Null, sobald diese Haut das ganze Metall bedeckt, also keine Umgrenzungslinie mehr besitzt. Es liegt nahe zu verallgemeinern und anzunehmen, dass stets bei heterogenen Gasreaktionen nicht die homogene Fläche, sondern lineare Inhomogenitäten in ihr Sitz der Reaktion sind und die Rolle der TAYLORSchen „aktiven Punkte“ spielen.

CASSEL⁴⁾ hat bereits eine derartige Auffassung in einer kurzen Mitteilung auf die Frage der Mischkatalysatoren angewandt. Wir möchten jedoch glauben, dass dieser Vorstellung allgemeinere Gültigkeit zukommt, und dass auch bei Einstoffkatalysatoren derartige lineare Diskontinuitäten, wie Korngrenzen, Kristallkanten, Grenzen von Störungsstellen im SMEKALSchen Sinne⁵⁾, energetisch ausgezeichnet und daher Träger der katalytischen Aktivität sind, und dass, wie in dem beschriebenen Beispiel der HgJ_2 -Bildung, das reagierende Material sich kraft seiner zweidimensionalen Beweglichkeit in der adsorbierenden Fläche an solche Linien begibt.

Kinetik der Grenzlinie.

Programm.

Ehe man eine solche Verallgemeinerung vornimmt, muss geprüft werden, ob das veränderte Bild des Reaktionsmechanismus die Befunde über Temperatur-, Druck- und Zeitfunktion der Geschwindigkeit

¹⁾ G. ADHIKARI und J. FELMAN, Z. physikal. Chem. **181**, 347. 1928. ²⁾ A. F. BENTON und P. H. EMMET, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2728. 1924. ³⁾ A. T. LARSON und F. E. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 346. 1925. ⁴⁾ H. CASSEL, Naturwiss. **14**, 103. 1926. ⁵⁾ A. SMEKAL, Z. Elektrochem. **34**, 472. 1928.

keit in ähnlich befriedigender Weise wiedergeben kann, wie die ältere LANGMUIRSche Auffassung.

Aus der LANGMUIRSchen Theorie ergibt sich als primäre Folge der Monomolekularität des Adsorbats ein endlicher Flächenbedarf der adsorbierten Molekeln. Diese Ansicht führt zu einer Adsorptionsisotherme der Form:

$$\eta = \frac{\frac{b}{\beta} p}{1 + bp},$$

wobei η die Flächenkonzentration in Mol/cm², p den Druck im dreidimensionalen Gas, b eine Konstante und β den Flächenbedarf pro Mol bedeutet.

Der eine von uns¹⁾ hat eine Systematik der bis jetzt experimentell festgestellten Geschwindigkeitsgleichungen heterogener Reaktionen gegeben. Es lassen sich folgende Hauptfälle unterscheiden:

I. Ein Ausgangsgas.

1. Keine Hemmung:

a) erste Ordnung: $\frac{dx}{dt} = kp,$

b) „gebrochene“ Ordnung: $\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1 + bp},$

c) nullte Ordnung: $\frac{dx}{dt} = k.$

2. Hemmung durch ein Reaktionsprodukt des Druckes p' :

a) mittelstarke Hemmung bei erster Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = kp \cdot \frac{1}{1 + b'p'},$$

b) starke Hemmung bei erster Ordnung: $\frac{dx}{dt} = kp \frac{1}{p'}.$

c) starke Hemmung bei „gebrochener“ Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{bp + b'p'}.$$

II. Zwei Ausgangsgase der Drucke p bzw. p' .

1. keine Hemmung:

a) bimolekulare Reaktion: $\frac{dx}{dt} = kpp',$

¹⁾ G.-M. SCHWAB, Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen in *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* Bd. VII. 276. Berlin 1928.

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad \frac{dx}{dt} &= \frac{kpp'}{(1+b'p')^2}, \\ \text{c)} \quad \frac{dx}{dt} &= \frac{kpp'}{p'^2} = \frac{kp}{p'}. \end{aligned}$$

2. Hemmungen durch Reaktionsprodukte.

III. Sonstige Fälle:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \frac{dx}{dt} &= kp \cdot \frac{p'}{1+b'p'}, \\ \text{b)} \text{ (bei zwei Ausgangsgasen)} \quad \frac{dx}{dt} &= kp, \\ \text{c)} \quad \frac{dx}{dt} &= \frac{kp}{1+bp} \cdot \frac{p'}{1+b'p'}. \end{aligned}$$

Für alle diese Fälle liefert die LANGMUIRSche Theorie anschauliche Deutungen folgender Art:

- I 1 a) Schwache Adsorption (ideales zweidimensionales Gas), monomolekulare Reaktion in der Fläche.
- I 1 b) Mittelstarke Adsorption (unideales zweidimensionales Gas), Reaktion in der Fläche.
- I 1 c) Starke Adsorption (Grenzfall von I 1 b).
- I 2 a) Schwache Adsorption des Ausgangsgases an dem durch das mittelstark adsorbierte Reaktionsprodukt freigelassenen Flächenteil.
- I 2 b) Starke Adsorption des Reaktionsprodukts (Grenzfall von I 2 a).
- I 2 c) Starke Adsorption beider Gase.
- II 1 a) Schwache Adsorption beider Gase (ideale zweidimensionale Gase), bimolekulare Reaktion in der Fläche.
- II 1 b) Schwache Adsorption des ersten Gases an dem durch das zweite, mittelstark adsorbierte Gas freigelassenen Flächenteil, bimolekulare Reaktion in der Fläche.
- II 1 c) Starke Adsorption des zweiten Gases (Grenzfall von II 1 b).
- III a) Mittelstarke Adsorption (unideales Gas) des einen Gases (p'), Stoss des anderen (p) aus dem dreidimensionalen Gasraum auf das Adsorbat.
- III b) Starke Adsorption des adsorbierten Gases (p') (Grenzfall von III a).
- III c) Ist auf der bisherigen Grundlage nur durch Annahme mittelstarker Adsorption beider Gase, und zwar unbeweglich an benachbarten Punkten (adjacent spaces) der Fläche deutbar.

Für die unter I und II 1 a genannten Reaktionen ist also die Annahme zweidimensional-homogener Reaktion im Einklang mit dem Versuchsmaterial; es lässt sich leicht einsehen, dass auch die Vorstellung eines Stosses aus dem dreidimensionalen Gas auf die Oberfläche, und zwar bei I auf den freien Teil, bei II 1 a auf den von dem Reaktionspartner besetzten Teil der Oberfläche zu denselben Formeln führt. Dagegen sind Fall II 1 b und II 1 c nur durch zweidimensional-homogene Reaktion zu deuten. Die entsprechenden Stossvorstellungen, und nur sie, führen zu III a bzw. III b. Während aber alle diese Fälle sowohl mit der ursprünglichen LANGMUIRSchen Annahme ortsfester Bindung der Adsorbatmolekeln, als auch mit der des beweglichen zweidimensionalen adsorbierten Gases vereinbar sind, lässt sich III c auf dem bisherigen Boden nur durch die Zusatzannahme ortsfester Adsorption an benachbarten Oberflächenpunkten deuten.

Es ist nun unsere Aufgabe, die eben skizzierten Reaktionsmechanismen aus der Fläche in die Linie, d. h. in Adsorbate an aktiven linearen Gebilden zu verlegen. Um diese Verlegung für die Stossvorstellung durchzuführen, benötigen wir eine der HERTZ-KNUDSENschen Stossgleichung¹⁾ analoge Gleichung, die die Zahl der Stösse aus der zweidimensionalen Fläche auf eine Linie angibt. Wir nennen sie die „2 — 1-dimensionale H-K-Gleichung“. Um noch einen Schritt weitergehen und Reaktionen bei Stoss aus dem eindimensionalen Gas auf einen aktiven Punkt annehmen zu können, brauchen wir ferner die „1 — 0-dimensionale H-K-Gleichung“. Wir werden beide Gleichungen sowohl für ideale (*i*) als auch unideale (*u*) Adsorbate ableiten, also die HERTZ-KNUDSEN-Gleichungen $2i - 1$, $2u - 1$, $1i - 0$ und $1u - 0$.

Für die Übertragung der Vorstellung von Reaktionen in homogener Phase ist die Kenntnis einer der Adsorptionsisotherme analogen Gleichung erforderlich, die die mit der Flächenkonzentration im Gleichgewicht stehende Linearkonzentration angibt. Der Vorgang der Anreicherung in der Linie sei zum Unterschied von der Adsorption als „Adlineation“, die entsprechende Isotherme als „Adlineationsisotherme“ bezeichnet. Neben den schon bekannten LANGMUIRSchen Adsorptionsisothermen $3i - 2i$ und $3i - 2u$ benötigen wir die Adlineationsisothermen $2i - 1i$, $2u - 1i$, $2i - 1u$ und $2u - 1u$, die neu abgeleitet werden. Durch Kombination ergeben sich noch

¹⁾ M. KNUDSEN, Ann. Phys. (4) 28, 999. 1909.

die Isothermen $3i-1i$ und $3i-1u$. Isothermen $1-0$ wären physikalisch gegenstandslos.

Die auf rein kinetischer Grundlage fussenden Betrachtungen LANGMUIRS haben an Sicherheit dadurch bedeutend gewonnen, dass VOLMER¹⁾ unter Benutzung seiner $2u$ -Zustandsgleichung durch einen Kreisprozess der LANGMUIRSchen $3i-2u$ -Isotherme eine thermodynamische Fundierung geben konnte. Die Durchführung seines Kreisprozesses bedingt jedoch, dass er, um auf die LANGMUIRSche Endgleichung zu kommen, die Vernachlässigung $2\beta \ll \Omega$ (Ω die Fläche pro Mol) machen muss, eine Annahme, die am ehesten für ideale zweidimensionale Gase, also schwache Adsorption, zulässig ist, während doch die fragliche Isotherme den Bereich der Sättigung einschliessen soll. Wir werden unten eine andere thermodynamische Ableitung geben, die frei von dieser Vernachlässigung die LANGMUIRSche Isotherme liefert. Auf analogem Wege gelangt man auch zu den gleichen Formulierungen der Adlineationsisothermen, wie sie auf kinetischem Wege erhalten werden.

Dazu ist die Kenntnis der Zustandsgleichungen des idealen und unidealen eindimensionalen Gases erforderlich, die gleichfalls gegeben werden sollen.

Zur Behandlung von Reaktionen, bei denen die Konzentration von zwei Gasen von Einfluss auf die Geschwindigkeit ist, sind die binären H-K-Gleichungen und Isothermen erforderlich. Über die in der Literatur bereits vorliegenden binären Adsorptionsisothermen $3ii'-2ii'$, $3ii'-2iu'$, $3ii'-2uu'$ hinausgehend, sollen deshalb auch die binären Adlineationsisothermen und die binären H-K-Gleichungen abgeleitet werden.

HERTZ-KNUDSEN-Gleichungen.

Tabelle 1.

Idealität	Dimensionen		
	3-2	2-1	1-0
Stossende Phase ideal	$m = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$	$m^* = \eta \sqrt{\frac{MRT}{4\pi}}$	$m^{**} = \xi \sqrt{\frac{MRT}{4}}$
Stossende Phase unideal	—	$m^* = \frac{\eta}{1-\eta\beta} \sqrt{\frac{MRT}{4\pi}}$	$m^{**} = \frac{\xi}{1-\xi\delta} \sqrt{\frac{MRT}{4}}$

¹⁾ M. VOLMER, Z. physikal. Chem. 115, 253. 1925.

In dieser Tabelle bedeutet:

M = das Molekulargewicht.

m = die pro Sekunde auf einen Quadratcentimeter stossende Masse.

m^* = die pro Sekunde auf einen Zentimeter stossende Masse.

m^{**} = die pro Sekunde auf einen Punkt stossende Masse.

η = die Flächenkonzentration in Mol/cm².

ξ = die Linearkonzentration in Mol/cm.

δ = den Längenbedarf pro Mol (Molekeldurchmesser \times LOSCHMIDTSche Zahl).

Die von HERTZ, KNUDSEN¹⁾ u. a. gegebene Ableitung der H-K-Gleichung 3 — 2 geht etwa folgenden Weg: Es wird zunächst der Bruchteil aller Molekeln bestimmt, deren Richtungen in einem bestimmten räumlichen Winkelement liegen. Dann wird die Zahl aller Molekeln, die aus einer bestimmten Richtung in der Sekunde auf 1 cm² stossen, berechnet aus dem Inhalt eines Parallelepipedes, dessen Höhe gleich der mittleren Geschwindigkeit ist. Beide Ausdrücke werden multipliziert, und durch Integration über die beiden Winkelkoordinaten der Richtung erhält man die Stosszahl als Funktion der Dichte und der mittleren Geschwindigkeit. Kombination mit der Beziehung zwischen Druck und mittlerer Geschwindigkeit (eigentlich der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat) führt dann zu der in Tabelle 1 angegebenen Form. Bei dem Übergang zum zwei- bzw. eindimensionalen Gas tritt an Stelle des Inhalts des Parallelepipedes der eines Parallelogramms bzw. die Länge einer Linie, und die Integration nach zwei Koordinaten reduziert sich auf die nach einer bzw. entfällt. Die Ableitung der weiterhin eingehenden Zustandsgleichungen folgt weiter unten. Bei der entsprechenden Rechnung für das unideale zwei- bzw. eindimensionale Gas ist die Korrektur für den Flächen- bzw. Längenbedarf der Molekeln, wie sie weiter unten bei der Ableitung der Zustandsgleichung diskutiert werden wird, einmal in den Inhalt des Parallelogramms bzw. die Länge der Linie, zweitens in die Zustandsgleichung einzuführen. Man sieht, dass wir, wie schon VOLMER, eine gegenseitige Anziehung der adsorbierten oder adlineierten Molekeln, d. h. eine „Druckkorrektur“, nicht annehmen.

¹⁾ M. KNUDSEN, Ann. Phys. (4) 28, 999. 1909.

Adsorptions- und Adlineationsisothermen.

Tabelle 2.

Idealitäten	Dimensionen		
	3—2	2—1	3—1
Ideal-ideal	$\eta = \frac{b}{\beta} p$	$\xi = \frac{b^*}{\delta} \eta$	$\xi = \frac{b b^*}{\beta \delta} p$
Ideal-unideal	$\eta = \frac{b}{1 + \beta p}$	$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta} \eta}{1 + b^* \eta}$	$\xi = \frac{\frac{b b^*}{\beta \delta} p}{1 + \frac{b b^*}{\beta} p}$
Unideal-ideal	—	$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta} \eta}{1 - \beta \eta}$	—
Unideal-unideal	—	$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta} \eta}{1 - \beta \eta + b^* \eta}$	—

In dieser Tabelle bedeutet:

b = den Adsorptionskoeffizienten, das ist das Verhältnis von Adsorptionskonstante k_1 und Desorptionskonstante k_2 .

b^* = den Adlineationskoeffizienten, das ist das Verhältnis von Adlineationskonstante k_1^* und Delineationskonstante k_2^* .

Die kinetische Ableitung der 3 — 2- und 2 — 1-Isothermen erfolgt durchweg so, wie sie LANGMUIR für die 3*i* — 2*u*-Isotherme angegeben hat. Man setzt also beispielsweise die Adlineationsgeschwindigkeit aus einem idealen zweidimensionalen Gas an einer unidealen Linie gemäss der soeben angegebenen H-K-Gleichung 2*i* — 1 und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass nur ein Teil der Linie frei verfügbar ist, gleich:

$$v_1 = k_1^* \cdot \eta (1 - \xi \delta).$$

Die Delineationsgeschwindigkeit ist

$$v_2 = k_2^* \cdot \xi \delta.$$

Gleichsetzen beider Geschwindigkeiten liefert dann für ξ den in Tabelle 2 angegebenen Ausdruck. In dieser Weise wurden die Isothermen 3 — 2 und 2 — 1 abgeleitet. Bemerkenswert für die innere Richtigkeit des Gleichungssystems ist, dass die Isothermen 3 — 1 sich völlig übereinstimmend durch Kombination von 3 — 2*i* mit 2*i* — 1 oder aber von 3 — 2*u* mit 2*u* — 1 ergeben.

Zustandsgleichungen.

Tabelle 3.

Idealität	Dimensionen		
	3-dimensional	2-dimensional	1-dimensional
Ideal	$p v = RT$	$\phi \Omega = RT$	$\psi l = RT$
Unideal	—	$\phi(\Omega - \beta) = RT$	$\psi(l - \delta) = RT$

Hier bedeutet:

ϕ = die Verminderung der Oberflächenspannung durch Adsorption, das ist den zweidimensionalen Druck.

ψ = die Verminderung der Zugspannung in der Linie durch Adlineation, das ist die eindimensionale Druckkraft.

l = die Länge pro Mol.

Wird die bei Ableitung der H-K-Gleichungen bereits erhaltene Zahl der Stöße aus einer bestimmten Richtung mit dem leicht erhältlichen Normalimpuls aus dieser Richtung multipliziert und sodann (im drei- bzw. zweidimensionalen Falle) über alle Richtungen integriert, so resultiert die Beziehung zwischen Druck, Volumen (Fläche bzw. Länge) und mittlerer Geschwindigkeit. Die Einführung der Temperatur erfolgt dann, indem man die gesamte kinetische Energie pro Freiheitsgrad gleich $\frac{RT}{2}$ setzt. Die Korrekturen für den Flächen- bzw.

Längenbedarf der Molekeln unidealer Gase lassen sich ganz analog, wie dies z. B. JEANS¹⁾ für das dreidimensionale Gas angibt, und VOLMER für das zweidimensionale ja bereits getan hat, durch Betrachtung der Wahrscheinlichkeit gewinnen, dass ein Molekelmittelpunkt ausserhalb der die anderen Molekelmittelpunkte umgebenden undurchdringlichen Sphären (Kreise, Strecken) liegt.

Thermodynamische Ableitung von Adsorptions- bzw. Adlineations-Isothermen.

Wir gehen analog vor, wie VAN 'T HOFF bei der Ableitung der Reaktionsisochore und -isotherme. Wir denken uns einen praktisch unendlich viele Mole dreidimensionales Gas vom Molvolumen V enthaltenden Vorratskasten und eine praktisch unendlich viele Mole zweidimensionales Gas von der Molfläche Ω adsorbiert enthaltende

¹⁾ J. H. JEANS, Dynamische Theorie der Gase, nach der 4. engl. Auflage übersetzt von R. FÜRTH. S. 163ff. Braunschweig 1926.

Vorratsfläche. Wir fragen nach der Arbeit bei isothermer und reversibler Überführung (Adsorption) eines Mols aus dem Vorratskasten an die Vorratsfläche. Um sie reversibel zu gestalten, leiten wir die Überführung über einen Gleichgewichtskasten, in dem an den Wänden adsorbiertes zweidimensionales Gas von der Molfläche ω mit dreidimensionalem Gas vom Molvolumen v im Gleichgewicht steht. Mit Hilfe des bekannten VAN 'T HOFFSchen Stempelzylinders überführen wir ein Mol dreidimensionales Gas aus dem Vorratskasten in den Gleichgewichtskasten und gewinnen dabei die isotherme Arbeit

$$A_1 = \int_v^V p dv,$$

oder, mit Hilfe der idealen Zustandsgleichung in bekannter Weise ausgedrückt,

$$A_1 = RT \ln \frac{V}{v}.$$

Nun überführen wir mit Hilfe eines „zweidimensionalen Stempelzylinders“ (VOLMERScher Trog) ein Mol zweidimensionales Gas aus der Wand des Gleichgewichtskastens in die Vorratsfläche. Wir gewinnen dabei die Arbeit

$$A_2 = - \int_{\omega}^{\Omega} \Phi d\Omega,$$

wo Φ den zweidimensionalen Druck bedeutet. Mit Hilfe der VOLMERSchen Zustandsgleichung isotherm ausgewertet, wird

$$A_2 = - RT \ln \frac{\Omega - \beta}{\omega - \beta}.$$

Die gesamte Arbeit für die isotherme und reversible Adsorption wird dann

$$A = A_1 + A_2 = RT \ln \frac{V}{\Omega - \beta} - RT \ln \frac{v}{\omega - \beta}.$$

Es folgt leicht:

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = RT \ln \frac{V}{\Omega - \beta} - RT \ln \frac{v}{\omega - \beta} - RT^2 \frac{d \ln \frac{v}{\omega - \beta}}{dT} = A - U.$$

Man erhält schliesslich:

$$- \frac{U}{RT^2} = \frac{d \ln \frac{v}{\omega - \beta}}{dT}.$$

Dies ist die Adsorptionsisochore, die Isotherme lautet demnach:

$$v = k'(\omega - \beta).$$

Führen wir anstatt v den dreidimensionalen Druck p und anstatt ω die Flächenkonzentration η ein und ersetzen k' durch $\frac{bRT}{\beta}$, so folgt schliesslich vernachlässigungsfrei die genaue LANGMUIRSche Isotherme:

$$\eta = \frac{\frac{b}{\beta} \cdot p}{1 + bp}.$$

Völlig analog lässt sich die Ableitung von Adlineationsisothermen durchführen. Wir betrachten nachstehend kurz den allgemeinsten Fall der Adlineation des unidealen zweidimensionalen Gases zu einem unidealen Adlineat. An die Stelle des Vorratskastens tritt hier eine Vorratsfläche mit der Molfläche Ω , an die Stelle der Vorratsfläche eine Vorratsstrecke von der Mollänge L . Der Gleichgewichtskasten wird durch eine Gleichgewichtsfläche ersetzt, an deren Umgrenzungslinie eindimensionales Gas von der Mollänge l im Gleichgewicht mit zweidimensionalem Gas von der Molfläche ω adlineiert ist. An die Stelle des VAN 'T HOFFschen Stempelzylinders tritt hier der VOLMERSche Trog, an die Stelle des bei der Adsorption verwandten VOLMERSchen Troges aber eine neue Vorrichtung, ein „eindimensionaler Stempelzylinder“, der verifiziert gedacht werden kann durch eine adlineierende Kante, in der das Adlineat durch eine längs ihr reibungslos gleitende, senkrecht zu ihr stehende zweite Kante komprimiert oder dilatiert werden kann. Die gesamte isotherme reversible Adlineationsarbeit ist:

$$A = A_1 + A_2 = RT \ln \frac{\Omega - \beta}{L - \delta} - RT \ln \frac{\omega - \beta}{l - \delta}.$$

Die Adlineationsisochore ergibt sich zu:

$$\frac{-U}{RT^2} = \frac{d \ln \frac{\omega - \beta}{l - \delta}}{dT}$$

und nach Einführung der Konzentrationen die Adlineationsisotherme zu:

$$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta} \cdot \eta}{1 - \eta\beta + b^*\eta}.$$

Da sich die anderen 2 — 1-Isothermen aus dieser 2u — 1u-Isotherme durch Grenzübergang ergeben, ist somit unser ganzes Isothermensystem auch thermodynamisch ableitbar.

Binäre HERTZ-KNUDSEN-Gleichungen.

Tabelle 4.

Idealitäten	Dimensionen		
	3—2	2—1	1—0
Stossendes Gas ideal, Verdrängendes Gas unideal	—	$m^* = \frac{\eta}{1 - \eta' \beta'} \cdot \sqrt{\frac{m R T}{4 \pi}}$	$m^{**} = \frac{\xi}{1 - \xi' \delta'} \cdot \sqrt{\frac{m R T}{4}}$
Stossendes Gas unideal, Verdrängendes Gas unideal	—	$m^* = \frac{\eta}{1 - \eta' \beta - \eta' \beta'} \cdot \sqrt{\frac{m R T}{4 \pi}}$	$m^{**} = \frac{\xi}{1 - \xi \delta - \xi' \delta'} \cdot \sqrt{\frac{m R T}{4}}$

Hier beziehen sich die gestrichenen Grössen bei sonst unveränderter Bedeutung auf das verdrängende Gas, die m , m^* , m^{**} beziehen sich auf das stossende Gas.

Die Ableitung der binären H-K-Gleichungen erfolgt analog derjenigen für ein Gas. Wenn daher das zugesetzte Gas ideal ist, d. h. keinen Flächenbedarf hat, so ist es ohne Einfluss auf die H-K-Gleichung des stossenden Gases. Ist dagegen das zugesetzte Gas unideal und infolgedessen verdrängend, so ist eine Volumkorrektur einzuführen, die, wie sich analog der Ableitung der H-K-Gleichung für ein unideales Gas ergibt, den Flächenbedarf der einem Mol des stossenden Gases zugesetzten Menge des verdrängenden Gases angibt. Auf die Konzentration η bzw. ξ bezogen, beträgt diese Korrektur $\eta' \beta'$ bzw. $\xi' \delta'$.

Binäre Adsorptions- und Adlineationsisothermen.

Tabelle 5.

Idealitäten	Dimensionen		
	3—2	2—1	3—1
$i, i' - u, u'$	$\eta = \frac{\frac{b}{\beta} p}{1 + b p + b' p'}$	$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta} \eta}{1 + b^* \eta + b^{*'} \eta'}$	$\xi = \frac{\frac{b b^*}{\beta \delta} p}{1 + \frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^{*'}}{\beta'} p'}$

Die gestrichenen Grössen beziehen sich wieder auf das zugesetzte Gas. Ist das zugesetzte Gas ideal, so ergeben sich wieder dieselben Isothermen, wie in Tabelle 2. Die hier angegebenen 3 — 2- und 2 — 1-Isothermen sind auf gleichem Wege wie die Isothermen für ein Gas

unter Benutzung der binären H-K-Gleichungen kinetisch abgeleitet worden. Die 3 — 1-Isotherme ist durch Kombination der 3 — 2- mit der 2 — 1-Isotherme erhalten worden. Die gleichfalls abgeleitete kompliziertere $2uu' - 1uu'$ -Isotherme ist nicht mit aufgeführt; sie diene nur dem Nachweis, dass die 3 — 1-Isotherme, über die ideale und über die unideale Fläche abgeleitet, gleiche Form besitzt. Für die reaktionskinetische Anwendung ist sie entbehrlich. Die Fälle der Unidealität nur eines der beiden Gase ergeben sich wieder durch Grenzübergang, es wird nämlich das dem nunmehr idealen Gase zukommende Glied im Nenner gleich Null.

Anwendung der abgeleiteten Gleichungssysteme auf die Reaktionskinetik.

Es soll nun untersucht werden, unter welchen Annahmen über den Reaktionsmechanismus sich aus den abgeleiteten Gleichungssystemen heraus die experimentell beobachteten verschiedenen Reaktionstypen errechnen lassen.

Es soll dabei so vorgegangen werden, dass sämtliche denkmöglichen Reaktionsmechanismen vom Stoss- und vom homogenen Typus nebeneinander durchdiskutiert werden.

Wir beginnen mit Reaktionen eines Ausgangsgases ohne Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionsprodukte (Fall I 1 der Aufstellung S. 388). Hier sind folgende fünf Vorstellungen möglich:

Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse aus dem dreidimensionalen Gas auf den unblockierten Teil der Fläche.

Homogene monomolekulare Reaktion des zweidimensionalen Gases in der Fläche.

Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse aus dem zweidimensionalen Gas auf den unblockierten Teil der Linie.

Homogene monomolekulare Reaktion des eindimensionalen Gases in der Linie.

Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse aus dem eindimensionalen Gas auf einen Punkt.

Die Geschwindigkeit der homogenen Reaktionen ergibt sich dabei aus der die reaktive Phase mit dem dreidimensionalen Gas verbindenden Isotherme, die Geschwindigkeit der Stossreaktionen durch Kombination der betreffenden H-K-Gleichung mit der die stossende Phase mit dem dreidimensionalen Gas verbindenden Isotherme, wobei der

Geschwindigkeitsgleichungen für ein Ausgangsgas
ohne Hemmung.

Tabelle 6.

Idealitäten	Annahme				
	Stoss auf Fläche	Reaktion in Fläche	Stoss auf Linie	Reaktion in Linie	Stoss auf Punkt
Fläche i Linie i	$k_1 p$ I 1a	$\frac{kb}{\beta} p$ I 1a	$\frac{k_1^* b}{\beta} p$ I 1a	$\frac{k b b^*}{\beta \delta} p$ I 1a	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \frac{k_1^{**} b b^*}{\beta \delta} p$ I 1
Fläche i Linie u	$k_1 p$ I 1a	$\frac{kb}{\beta} p$ I 1a	$\frac{k_1^* b}{\beta} p$ I 1b $1 + \frac{b^*}{\beta} p$	$\frac{k b b^*}{\beta \delta} p$ I 1b $1 + \frac{b b^*}{\beta} p$	
Fläche u Linie i	$\frac{k_1 p}{1 + b p}$ I 1b	$\frac{kb}{\beta} p$ I 1b $1 + b p$	$\frac{k_1^* b}{\beta} p$ I 1a	$\frac{k b b^*}{\beta \delta} p$ I 1a	
Fläche u Linie u	$\frac{k_1 p}{1 + b p}$ I 1b	$\frac{kb}{\beta} p$ I 1b $1 + b p$	$\frac{k_1^* b}{\beta} p$ I 1b $1 + \frac{b^*}{\beta} p$	$\frac{k b b^*}{\beta \delta} p$ I 1b $1 + \frac{b b^*}{\beta} p$	

unblockierte Teil der gestossenen Phase aus der diese mit dem dreidimensionalen Gas verbindenden Isotherme entnommen wird.

Der Inhalt der Tabelle 6 lässt sich dahin zusammenfassen, dass Reaktion gebrochener oder nullter Ordnung (Fall I 1 b und im Grenzfall I 1 c) nur möglich ist, wenn:

bei Reaktion in einer homogenen Phase das Gas in der reaktiven Phase unideal ist, unabhängig von seiner Idealität in der übergeordneten Phase,

bei Stossreaktion, wenn das Gas in der gestossenen Phase unideal ist. Es ist wichtig zu bemerken, dass Unidealität in der stossenden Phase keine Änderung gegenüber dem idealen Gase bedeutet.

Wir gehen nunmehr über zur Behandlung der Reaktionen eines Ausgangsgases unter Hemmung durch ein Reaktionsprodukt (Fall I 2 der Aufstellung S. 388).

Hier sind folgende Vorstellungen möglich:

Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse aus dem dreidimensionalen Gas auf den unblockierten Teil der Fläche.

Homogene monomolekulare Reaktion des zweidimensionalen Gases in der Fläche bei Verdrängung aus einem Teil derselben.

Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse aus dem zweidimensionalen Gas auf die Linie, und zwar:

Bei Verdrängung aus einem Teil der Fläche ohne Blockierung eines Teils der Linie.

Bei Verdrängung aus einem Teil der Fläche und Blockierung eines Teils der Linie.

Ohne Verdrängung aus einem Teil der Fläche und bei Blockierung eines Teils der Linie.

Homogene monomolekulare Reaktion des eindimensionalen Gases in der Linie bei Verdrängung aus einem Teil derselben.

Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse aus dem eindimensionalen Gas auf einen Punkt bei Verdrängung aus einem Teil der Linie.

Die Berechnung der Geschwindigkeitsgleichungen (Tabelle 7) erfolgt auf entsprechendem Wege, wie bei Fall I 1, nur dass hier die binären Isothermen und H-K-Gleichungen benutzt werden.

Fasst man das Auftreten des reagierenden Gases in dem die Hemmung ausdrückenden Nenner als Selbsthemmung auf, so lässt sich der Inhalt der Tabelle 7 folgendermassen zusammenfassen.

Bei Annahme von Reaktion in einer homogenen Phase wirken alle Gase hemmend, die in der reaktiven Phase unideal sind, unabhängig von ihrer Idealität in der übergeordneten Phase.

Bei Stossreaktion wirken alle Gase hemmend, die in der gestossenen Phase unideal sind. Auch hier bedeutet Unidealität in der stossenden Phase, d. h. Verdrängung aus dieser, keine Hemmung. In diesem Falle kann sich also trotz starker Adsorption der Reaktionsprodukte ungehemmte monomolekulare Reaktion ergeben.

Aus Tabelle 7 heraus lassen sich also deuten die Fälle I 2 a, I 2 b und I 2 c, die letzten beiden als Grenzfälle.

Es soll nunmehr die Besprechung der Reaktionen mit zwei Ausgangsgasen ohne Hemmung folgen. Folgende Vorstellungen sind möglich:

Reaktion bei einem aliquoten Teil der gleichzeitigen Stösse beider dreidimensionalen Gase auf denselben Punkt des unblockierten Teils der Fläche (Doppelstoss).

Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse eines dreidimensionalen Gases auf den von dem zweidimensionalen anderen Gas bedeckten Teil der Fläche.

Homogene bimolekulare Reaktion in dem zweidimensionalen Gasgemisch in der Fläche.

Tabelle 7. Geschwindigkeitsgleichungen

Annahme		Stoss auf die Fläche, Fläche blockiert	Reaktion in der Fläche, Verdrängung aus der Fläche	Verdrängung aus Fläche Linie frei
Fläche	Linie			
ii'	ii'	—	—	—
ii'	iu'	—	—	—
ii'	uu'	—	—	—
iu'	ii'	$\frac{k_1 p}{1 + b' p'} \quad I 2a$	$\frac{\frac{kb}{\beta} p}{1 + b' p'} \quad I 2a$	$\frac{k_1^* b}{\beta} p \quad I 1a$
uu'	ii'	$\frac{k_1 p}{1 + bp + b' p'} \quad I 2c$	$\frac{\frac{kb}{\beta} p}{1 + bp + b' p'} \quad I 2c$	$\frac{k_1^* b}{\beta} p \quad I 1a$
iu'	iu'	$\frac{k_1 p}{1 + b' p'} \quad I 2a$	$\frac{\frac{kb}{\beta} p}{1 + b' p'} \quad I 2a$	—
iu'	uu'	$\frac{k_1 p}{1 + b' p'} \quad I 2a$	$\frac{\frac{kb}{\beta} p}{1 + b' p'} \quad I 2a$	—
uu'	iu'	$\frac{k_1 p}{1 + bp + b' p'} \quad I 2c$	$\frac{\frac{kb}{\beta} p}{1 + bp + b' p'} \quad I 2c$	—
uu'	uu'	$\frac{k_1 p}{1 + bp + b' p'} \quad I 2c$	$\frac{\frac{kb}{\beta} p}{1 + bp + b' p'} \quad I 2c$	—

ein Ausgangsgas mit Hemmung.

Die Linie	Reaktion in der Linie, Verdrängung aus der Linie	Stoss auf einen Punkt, Verdrängung aus der Linie
Verdrängung aus Fläche, Linie blockiert	Keine Verdrängung aus Fläche, Linie blockiert	
—	—	—
—	$\frac{k_1^* b}{\beta} p \quad I 2a$ $1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k b b^*}{\beta \delta} p \quad I 2a$ $1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$
—	$\frac{k_1^* b}{\beta} p \quad I 2c$ $1 + \frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k b b^*}{\beta \delta} p \quad I 2c$ $1 + \frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$
—	—	—
—	—	—
—	—	—
$\frac{k_1^* b}{\beta} p \quad I 2a$ $1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	—	$\frac{k_1^* b b^*}{\beta \delta} p \quad I 1a$
$\frac{k_1^* b}{\beta} p \quad I 2c$ $\frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	—	$\frac{k_1^* b b^*}{\beta \delta} p \quad I 1a$
$\frac{k_1^* b}{\beta} p \quad I 2a$ $1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	—	$\frac{k_1^* b b^*}{\beta \delta} p \quad I 1a$
$\frac{k_1^* b}{\beta} p \quad I 2c$ $\frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	—	$\frac{k_1^* b b^*}{\beta \delta} p \quad I 1a$

Tabelle 8. Geschwindigkeitsgleichung

Annahme		Doppelstoss auf Fläche	Stoss eines dreidimensionalen Gases auf Adsorbat	Homogene bimolekulare Reakti in der Fläche
Fläche ii'	Linie ii'	$k_1 pp'$ II 1a	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ II 1a	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ II
ii'	iu'	$k_1 pp'$ II 1a	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ II 1a	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ II
ii'	uu'	$k_1 pp'$ II 1a	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ II 1a	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ II
iu'	ii'	$\frac{k_1 pp'}{1 + b' p'}$ III a	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ $1 + b' p'$ III a	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ $(1 + b' p')^2$ II
uu'	ii'	$\frac{k_1 pp'}{1 + b p + b' p'}$	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ $1 + b p + b' p'$	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ $(1 + b p + b' p')^2$
iu'	iu'	$\frac{k_1 pp'}{1 + b' p'}$ III a	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ $1 + b' p'$ III a	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ $(1 + b' p')^2$ II
iu'	uu'	$\frac{k_1 pp'}{1 + b' p'}$ III a	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ $1 + b' p'$ III a	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ $(1 + b' p')^2$ II
uu'	iu'	$\frac{k_1 pp'}{1 + b p + b' p'}$	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ $1 + b p + b' p'$	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ $(1 + b p + b' p')^2$
uu'	uu'	$\frac{k_1 pp'}{1 + b p + b' p'}$	$\frac{k_1 b'}{\beta'} pp'$ $1 + b p + b' p'$	$\frac{k b b'}{\beta \beta'} pp'$ $(1 + b p + b' p')^2$

zwei Ausgangsgase ohne Hemmung.

Doppelstoss auf Linie	Stoss eines zwei- dimensionalen Gases auf Adlineat	Homogene bimolekulare Reaktion in der Linie	Doppelstoss auf Punkt
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ II 1a	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ II 1a	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ III a $+\frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ III a $1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1b $\left(1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'\right)^2$	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ $\frac{b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ $\frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ $\left(1 + \frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'\right)^2$	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ II 1a	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ II 1a	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ II 1a	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ II 1a	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ III a $+\frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ III a $1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1b $\left(1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'\right)^2$	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ $\frac{b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ $1 + \frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ $\left(1 + \frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'\right)^2$	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ III a $+\frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ III a $1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1b $\left(1 + \frac{b' b^*}{\beta'} p'\right)^2$	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a
$\frac{k_1^* b b'}{\beta \beta'} p p'$ $\frac{b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k_1^* b b' b^*}{\beta \beta' \delta'} p p'$ $1 + \frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'$	$\frac{k b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ $\left(1 + \frac{b b^*}{\beta} p + \frac{b' b^*}{\beta'} p'\right)^2$	$\frac{k_1^* b b' b^* b^*}{\beta \beta' \delta \delta'} p p'$ II 1a

Reaktion bei einem aliquoten Teil der gleichzeitigen Stösse beider zweidimensionalen Gase auf denselben Punkt des unblockierten Teils der Linie (Doppelstoss).

Reaktion bei einem aliquoten Teil der Stösse eines zweidimensionalen Gases auf den von dem anderen eindimensionalen Gas bedeckten Teil der Linie.

Homogene bimolekulare Reaktion in dem eindimensionalen Gasgemisch in der Linie.

Reaktion bei einem aliquoten Teil der gleichzeitigen Stösse beider eindimensionalen Gase aus beiden Richtungen der Linie auf einen Punkt.

Der Inhalt der Tabelle 8, die diese Berechnungen enthält, lässt sich dahin zusammenfassen, dass wieder nur diejenigen Gase durch ihr Auftreten im Nenner eine Abweichung von der zweiten Ordnung bewirken, die

bei Annahme von Reaktion in homogener Phase in der reaktiven Phase unideal sind, unabhängig von ihrer Idealität in der übergeordneten Phase,

bei Stossreaktion in der gestossenen Phase unideal sind, unabhängig von ihrer Idealität in der stossenden Phase.

Wir erhalten im ganzen:

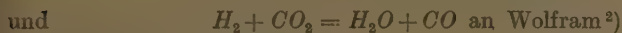
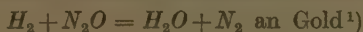
Fall II 1 a stets bei Idealität in der reaktiven bzw. gestossenen Phase, Fall II 1 b und als Grenzfall II 1 c bei Reaktion in homogener unidealer Phase, Fall III a und als Grenzfall III b bei Stoss auf unideale Phasen. Von diesen Stossvorstellungen wird wohl die des Doppelstosses [weil mit den Quadraten der sehr kleinen, die Definition des „gleichzeitigen“ Stosses auf „denselben“ Punkt enthaltenden Zeit- und Flächen- (Längen-) Elemente belastet], als sehr unwahrscheinlich auszuschalten sein.

Von der Behandlung der Reaktion zweier Ausgangsgase bei Hemmung durch ein Reaktionsprodukt wird abgesehen, da die Rechnung sehr umständlich und nur auf einen einzigen experimentell geprüften Fall [$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$ ¹⁾] anwendbar ist. Jedoch darf man ohne weiteres erwarten, dass die durchgehenden Gesetzmässigkeiten auch hier erfüllt sind.

Endlich müssen wir noch den Fall der Reaktion zweier Ausgangsgase ohne Hemmung durch die Reaktionsprodukte,

1) M. BODENSTEIN und C. G. FINK, Z. physikal. Chem. **60**, 1. 1907.

dagegen mit Selbsthemmung besonderer Form, nämlich Fall III c, besprechen. Diesem Fall gehören die Reaktionen



an. Sie folgen der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1+bp} \cdot \frac{p'}{1+b'p'}$$

Diese Gleichung lässt sich weder durch Stossvorstellungen, noch durch Vorstellungen homogener Reaktion der bisher benutzten Art verstehen. Wir wiesen bereits auf S. 390 darauf hin, dass der Ablauf dieser Reaktionen in der Fläche nur bei Adsorption beider Gase an verschiedenartigen, aber benachbarten Punkten in der Fläche deutbar ist. Dazu kommt nun als weitere Möglichkeit die Adlineation beider Gase aus zwei verschiedenen adsorbierenden Flächen heraus an beiden, einander nicht beeinflussenden Seiten ihrer gemeinsamen Grenzlinie und Reaktion an dieser. (Beim Übergang von der Fläche zur Linie münden beide Vorstellungen in die einer Adlineation an einander benachbarten, aber voneinander unabhängigen Punkten in der Linie.)

Besprechung der Ergebnisse.

Im vorstehenden sind die Idealitätsbedingungen klargestellt worden, unter denen man bei den verschiedenen Annahmen über den Reaktionsmechanismus zu den empirischen Geschwindigkeitsgleichungen gelangt.

Wir sahen, dass zwei verschiedenartige Anschauungen zum Ziele führen, nämlich Stossvorstellungen und die Annahme homogener Reaktionen. Bei Reaktionen mit einem Ausgangsgas mit oder ohne Hemmung, sind beide völlig gleichbedeutend und führen zu identischen Ausdrücken, da die Zahl der Stösse auf die freie Oberfläche bzw. Linie durch einen gleichgestalteten Ausdruck gegeben ist, wie die Adsorption bzw. Adlineation, die ja schliesslich auch als Stoss mit langer Verweilzeit aufgefasst werden können. Bei Reaktionen mit zwei Ausgangsgasen ist insofern ein Unterschied vorhanden, als der Stoss auf die besetzte Oberfläche bzw. Linie einen anderen Ausdruck liefert, als die bimolekulare homogene Reaktion des Adsorbats

¹⁾ W. K. HUTCHINSON und C. N. HINSHELWOOD, J. Chem. Soc. London **129**, 1556. 1926. ²⁾ C. N. HINSHELWOOD und C. R. PRICHARD, J. Chem. Soc. London

127, 1546. 1925.

bzw. Adlineats. Da nun beide Ausdrücke experimentellen Formeln entsprechen, lässt sich eine allgemeingültige Bevorzugung einer der beiden Vorstellungen nicht rechtfertigen.

Alles über diese beiden Arten der Reaktion Gesagte gilt, wie aus den abgeleiteten Formeln zu ersehen ist, in exakt gleicher Weise, ob man sich nun ihren Ablauf wie bisher an der Fläche des Katalysators denkt, oder ob man ihn an Phasengrenzlinien in ihr verlegt. Durch dieses Rechenergebnis ist bewiesen worden, dass die kinetischen Tatsachen mit der Verlegung der Reaktion aus der Fläche in deren Begrenzungslinien, die ja durch die Versuche von FELMAN und ADHIKARI¹⁾, LARSON und SMITH²⁾ sowie BENTON und EMMET³⁾ gefordert wird, in keinem Punkte in Widerspruch stehen.

Da demnach die Verlegung der Reaktionen in die Phasengrenzlinien reaktionskinetisch durchaus zulässig ist, entfällt die Inkonsistenz, die bisher darin lag, dass man für die Darstellung der katalytischen Kinetik die Annahme homogener Oberflächen zugrunde legte, für die Deutung zahlreicher anderer Erscheinungen aber, die sich auf die Aktivität des Katalysators und ihre Veränderlichkeit beziehen, ohne Rücksicht auf die Kinetik aktivere Gebiete, d. h. inhomogene Oberflächen, einführte. Wir können nämlich jetzt die aktiveren Zentren als homogene Linien interpretieren, eine Deutung, durch die die kinetischen Gesetze in der bisherigen Form ihre Gültigkeit behalten, auch wo das Vorhandensein aktiverer Gebiete nachgewiesen ist.

Legt man diese Auffassung zugrunde, so erfährt das Versuchsmaterial, das qualitativ das Vorhandensein aktiverer Gebiete ergeben hat, eine weitgehende Präzisierung der Aussagen. Es lassen sich jetzt experimentell direkt messbare Größen, wie die Überschussenergie der aktiven Zentren, die Vermehrung oder Verminderung der Aktivität durch Verstärkung, Vergiftung, Sinterung und ähnliche, die bisher eines quantitativ bestimmten Bezugsobjekts entbehrten, ganz scharf definierten physikalischen Begriffen, wie Adlineationswärme, relative Gesamtlänge der aktiven Linien und ähnlichen, zuordnen. In der Ermöglichung einer solchen Verschärfung der Begriffe sehen wir den heuristischen Nutzen unserer Überlegungen. Es ist zu hoffen, dass sie zur Auffindung strenger Gesetze über die bisher meist nur qualitativ behandelten katalytischen Aktivitäten beitragen werden.

¹⁾ G. ADHIKARI und J. FELMAN, Z. physikal. Chem. **131**, 347. 1928. ²⁾ A. T. LARSON und F. E. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 346. 1925. ³⁾ A. F. BENTON und P. H. EMMET, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2728. 1924.

Erklärung der Symbole.

Die gestrichenen Grössen beziehen sich auf ein zugesetztes Gas, die mit * bzw. ** versehenen Grössen beziehen sich auf den Übergang 2 — 1 bzw. 1 — 0.

Es bedeuten:

η = die Flächenkonzentration in Mol/cm².

ξ = die Linearkonzentration in Mol/cm.

v = das Molvolumen in cm³.

Ω = die Molfläche in cm².

l = die Mollänge in cm.

p = den Druck im dreidimensionalen Gas.

Φ = den Druck im zweidimensionalen Gas, das ist die Verminderung der Oberflächenspannung durch Adsorption.

Ψ = die Druckkraft im eindimensionalen Gas, das ist die Verminderung der Zugspannung durch Adlineation.

β = den Flächenbedarf eines Mols in cm².

δ = den Längenbedarf eines Mols in cm.

k_1 = die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption bzw. Adlineation.

k_2 = die Geschwindigkeitskonstante der Desorption bzw. Delineation.

b = den Adsorptions- bzw. Adlineationskoeffizienten $\frac{k_1}{k_2}$.

k = die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in homogener Phase.

v_1 = die Adsorptions- bzw. Adlineationsgeschwindigkeit.

v_2 = die Desorptions- bzw. Delineationsgeschwindigkeit.

m = die Gesamtmasse der pro Sekunde auf die Einheit der Phasengrenze stossenden Molekeln.

M = das Molekulargewicht.

R = die molare Gaskonstante in Druckeinheit \times cm³.

T = die absolute Temperatur.

i = ideales Gas, z. B. 2*i* . . . ideales zweidimensionales Gas.

u = unideales Gas, z. B. 2*u* . . . unideales zweidimensionales Gas.

Zusammenfassung.

Eine Anzahl in der Literatur vorliegender Experimente wird dahin ausgelegt, dass katalytische Gasreaktionen an Grenzflächen letzten Endes nicht als solche, sondern als Reaktionen in Phasengrenzlinien aufzufassen sind.

Als Grundlage der Prüfung dieser Ansicht wird das System gas-kinetischer Grundgleichungen, das für die wechselseitigen Übergänge idealer und unidealer drei-, zwei- und eindimensionaler Gase massgebend ist (HERTZ-KNUDSEN-Gleichungen, Zustandsgleichungen, Adsorptions- und Adlineationsisothermen) abgeleitet. In diesem Rahmen wird eine thermodynamische Ableitung der Adsorptionsisotherme auf vernachlässigungsfreiem Wege gegeben.

Die aus diesen Grundgleichungen hergeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen katalytischer Reaktionen haben für Reaktion an Phasengrenzlinien dieselbe Form wie für Reaktion an Grenzflächen.

Durch die damit als zulässig erkannte Identifizierung der aktiven Zentren mit Phasengrenzlinien werden die kinetischen Befunde mit den Erfahrungen betreffend die Aktivität der Katalysatoren in einen widerspruchsfreien Zusammenhang gebracht. Die die Aktivität betreffenden Begriffe erfahren eine quantitative Definition.

München und Berlin, September 1928.

Über die Gitterart einiger monoklinen Verbindungen vom Typus $MgWO_4$.

Von

Einar Broch.

(Eingegangen am 7. 10. 28.)

Durch eine erste röntgenographische Untersuchung einiger monoklinen Kristallarten vom Typus $MgWO_4$ ist die Gitterart bestimmt worden. Die reduzierte Form des Gitters wird gefunden und gehört dem Typus $\begin{pmatrix} r_{11} & r_{22} & r_{33} \\ 0 & 0 & \tilde{r}_{33} \end{pmatrix}$ an. Demselben Typus gehören auch die Verbindungen $ZnWO_4$, $FeWO_4$, $MnWO_4$, $NiWO_4$, $CoWO_4$, $[Mn, Fe]WO_4$ (Wolframit) an.

In dieser Arbeit soll an der Hand experimenteller Daten ein für Strukturuntersuchungen wichtiges Problem behandelt werden, das den Chemikern und Kristallographen begegnet, wenn sie eine Klassifikation nach der speziellen Art der Raumgitter der ihnen vorliegenden chemischen Verbindungen und Mineralien suchen.

Diese Klassifikation ist besonders bei niedrig-symmetrischen Kristallarten von einiger Wichtigkeit, da in solchen Fällen eine endgültige Strukturbestimmung mit den bis jetzt zur Verfügung stehenden Methoden durchaus nicht immer zu einem abschliessenden Ergebnis führt.

Klassifikation, d. h. eine genauere Systematik der Raumgitter, ist aber eine in manchen Fällen notwendige Bedingung dafür, dass man, und besonders bei triklinen und monoklinen Kristallarten, mit Erfolg eine eingehende Strukturanalyse vornehmen kann.

Es soll daher im folgenden, im Anschluss an die Ergebnisse einer experimentellen röntgenographischen Untersuchung, für einige monokline Verbindungen eine Klassifikation nach Art der Raumgitter gegeben werden. Zunächst wollen wir einige Fragen allgemeiner Art behandeln, die mit dieser Aufgabe nahe verknüpft sind.

Die Parameter der verschiedenen Geraden $[uvw]$ eines Kristallraumes, d. h. die verschiedenen Zonen oder Gittergeraden, lassen sich, wie bekannt, durch eine vektorielle Gleichung

$$T = ua + vb + wc$$

sofort berechnen, wenn das Vektorentripel bekannt ist.

Es ist dann algebraisch:

$$T^2 = a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2 + 2bcvw \cos \alpha + 2cawu \cos \beta + 2abuv \cos \gamma.$$

Diese Funktion wird auch folgendermassen geschrieben¹⁾:

$$T^2 = s_{11}u^2 + s_{22}v^2 + s_{33}w^2 + 2s_{23}vw + 2s_{31}wu + 2s_{12}uv$$

oder abgekürzt:

$$T^2 = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ s_{23} & s_{31} & s_{12} \end{pmatrix}.$$

Innerhalb einer Translationsgruppe ist nun ein beliebiges primitives Tripel gegeben. Nach P. NIGGLI²⁾ wird dann die folgende Frage gestellt.

Kann jedem solchen Tripel sofort die Symmetrie der Translationsgruppe angesehen werden? Oder: „Wie können wir die Äquivalenz einer auf ein beliebiges primitives Tripel bezogenen quadratischen Form mit einem der BRAVAISSchen Raumgitter in der so übersichtlichen Elementarparallelepipeddarstellung nachweisen?“

Zahlentheoretisch lässt sich diese Aufgabe lösen, indem man durch bestimmte Transformationen die vorliegende positive ternäre, quadratische Form auf eine ausgezeichnete Form bringt, die man die reduzierte³⁾ nennt.

Demnach entspricht also jeder Gruppe von äquivalenten quadratischen Formen (Raumgitter) eine — und nur eine — reduzierte Form (reduziertes Gitter).

Im vorliegenden Falle handelt es sich um eine Untersuchung über das Gitter einer Reihe monokliner Kristalle unter Zuhilfenahme der üblichen röntgenographischen Methoden.

Durch Studien über die morphotropische Wirkung des Austausches der zweiwertigen Kationen in Kristallstrukturen vom Typus Scheelit, wurde ich veranlasst, auch die strukturelle Untersuchung über eine Reihe monokliner Strukturen in Angriff zu nehmen. Der Gang der Arbeit soll hier kurz erwähnt werden.

Bekanntlich kristallisieren die folgenden Wolframate und Molybdate entsprechend röntgenographischen Angaben (VEGARD und REFSUM) sämtlich mit Scheelitstruktur: CaWO_4 , CaMoO_4 ⁴⁾, BaWO_4 , BaMoO_4 , PbWO_4 , PbMoO_4 ⁵⁾.

Nach V. M. GOLDSCHMIDT⁶⁾ seien die Radien im NaCl -Typus

¹⁾ P. NIGGLI, Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe. Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 7, 1. Teil. ²⁾ P. NIGGLI, loc. cit.

³⁾ P. NIGGLI, loc. cit. ⁴⁾ L. VEGARD, Vid.-Akad. Skr. I, Nr. 11. 1925. ⁵⁾ L. VEGARD und A. REFSUM, Vid.-Akad. Skr. I, Nr. 2. 1927. ⁶⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Vid.-Akad. Skr. I, Nr. 2. 1926.

einiger bei der vorliegenden Untersuchung in Betracht kommender zweiwertig positiver Ionen wiedergegeben:

<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>
0.78	1.06	1.27	1.43	0.91	0.83	0.82	0.78	0.83	1.03	1.32

Mittels Pulveraufnahmen habe ich dann nachgewiesen, dass, wie erwartet ($R_{Ca} < R_{Sr} < R_{Ba}$), bei $SrWO_4$ und $SrMoO_4$ die Scheelitstruktur beibehalten ist¹⁾. Weitere Pulveraufnahmen zeigen aber, dass mit der Substitution von *Cd* für *Ca* bei den Wolframaten die Grenze der Stabilität der Scheelitstrukturen schon überschritten ist, während bei den Molybdaten die Grenze noch nicht erreicht wird. Denn bei $CdMoO_4$ ist die Scheelitstruktur noch beibehalten, bei $CdWO_4$ tritt aber ein neuer, noch unbekannter Typus auf.

Nun gibt aber MANROSS²⁾ an, die Wolframate von Magnesium und Zink in ähnlichen Formen wie die tetragonalen Salze von Calcium beobachtet zu haben, und auch von GEUTHER und FORSBERG³⁾ ist das $MgWO_4$ „in grossen, farblosen, tetragonalen Bipyramiden und Prismen“ dargestellt worden. Die betreffenden Publikationen enthalten aber keine kristallographischen Messungen.

Die Isomorphie der genannten Stoffe kann streng natürlich nur bewiesen werden, wenn durch röntgenographische Bestimmungen Gleichartigkeit des inneren Aufbaues festgestellt wird. Es würde aber zu den grössten Seltenheiten gehören, wenn bei den genannten Wolframaten die Substitution $Ba \rightarrow Zn, Mg$ nicht zu einer Überschreitung der Isomorphiegrenze führen würde.

Weitere Untersuchungen ergaben auch, dass eine morphotrope Strukturveränderung tatsächlich eintritt.

Aus Pulveraufnahmen konnte ich feststellen, dass die Verbindungen $ZnWO_4$, $MnWO_4$, $FeWO_4$, $CoWO_4$, $NiWO_4$, $MgWO_4$, sowie $[Fe, Mn]WO_4$ (Wolframit) eine isomorphe Reihe bilden.

Für die Überlassung der schönen Präparate spreche ich Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT meinen besten Dank aus.

Die Substanzen wurden nach Angaben von Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT von Herrn cand. mag. H. HARALDSEN dargestellt⁴⁾

¹⁾ Makrokristallographisch ist die Isomorphie dieser Strontiumverbindungen mit den analogen Verbindungen von Calcium und Barium schon lange erwiesen. Vgl. z. B. GROTH, Chem. Krist. Bd. II, S. 394. ²⁾ MANROSS, Ann. Chem. Pharm. 81, 243. 1852. 82, 357. 1852. ³⁾ GEUTHER und FORSBERG, Ann. Chem. Pharm. 120, 268. 1861. ⁴⁾ Im wesentlichen nach dem Verfahren von GEUTHER und FORSBERG, Ann. Chem. Pharm. 120, 268. 1861.

Von $MgWO_4$ lagen auch besonders schön prismatisch ausgebildete Kristalle vor, die von Herrn Privatdozent Dr. F. MACHATSCHKI¹⁾ (zur Zeit in Oslo) gemessen wurden.

Von diesem letztgenannten Präparate wurden Drehaufnahmen um alle drei kristallographische Achsen hergestellt.

Für die Hilfe beim Orientieren der ziemlich schwer zu justierenden Kristalle bin ich Herrn Privatdozent Dr. F. MACHATSCHKI und Herrn Dr. W. ZACHARIASEN sehr zu Dank verpflichtet.

In der Tabelle 1 sind die gefundenen Schichtlinienabstände wiedergegeben, woraus sich die Identitätsabstände in den genannten Richtungen berechnen lassen.

Tabelle 1. Magnesiumwolfram. Schichtlinienabstände: $CuK\alpha = 1.539 \text{ \AA}$. $FeK\alpha = 1.934 \text{ \AA}$.

Strahlung	Drehrichtung	$2r$	$2e$	$tg\mu$	μ	Periode
$FeK\alpha$	[100]	56.8	25.8	0.4543	$24^\circ 26'$	4.68
$CuK\alpha$	[010]	56.8	16.1	0.2835	$15^\circ 49'$	5.65
$CuK\alpha$	[010]	56.8	36.8	0.6479	$32^\circ 56'$	5.66
$FeK\alpha$	[010]	56.8	20.7	0.3645	$20^\circ 1'$	5.65
$CuK\alpha$	[001]	90.0	29.7	0.5230	$18^\circ 16'$	4.91
$CuK\alpha$	[001]	90.0	72.1	0.8016	$38^\circ 43'$	4.92

$$a = 4.68 \text{ \AA}. \quad b = 5.65 \text{ \AA}. \quad c = 4.92 \text{ \AA}.$$

$$a:b:c = 0.828:1:0.871 \text{ E. BROCH.} \quad a:b:c = 0.8263:1:0.8703 \text{ F. MACHATSCHKI}^1).$$

P. NIGGLI²⁾ stellt nun die folgende Raumgitterklassifikation auf:

I. Nach der Punktsymmetrie (Kristallsystem), d. h. Gittersystem (enthält im allgemeinen mehrere Gitterfamilien).

II. Nach der Zuordnung zu einem der 14 Bravaisgitter, d. h. Gitterfamilie (enthält im allgemeinen mehrere Gitterarten).

III. Nach dem Charakter der reduzierten Form, d. h. Gitterart.

Nun zeigen die Röntgendiagramme, dass sich alle Reflexe einwandfrei durch eine Form (siehe die Tabellen 2, 3, 4 und 5)

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = q_{11}h^2 + q_{22}k^2 + q_{33}l^2 + q_{31}hl$$

indizieren lassen.

¹⁾ F. MACHATSCHKI, Z. Kristallogr. 67, H. 1.

²⁾ P. NIGGLI, loc. cit.

Tabelle 2. Magnesiumwolframat.

Drehdiagramm um die $[0\ 0\ 1]$ -Richtung. $CuK\alpha = 1.539\text{ \AA}$. $CuK\beta = 1.389\text{ \AA}$. Cameradurchmesser: 90.0 mm. Äquator $l=0$.

$2d$	$\theta' - K = \theta$ $K = 0.6^\circ$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	$h\ k\ 0$
25.2	15.4	—	0.0184	010
30.3	18.7	—	0.0271	100
39.4	24.7	0.0457	0.0455	110
50.2	31.4	0.0732	0.0734	020
58.8	36.8	0.0996	0.1005	120
61.2	38.4	0.1082	0.1083	200
66.1	41.5	0.1255	0.1266	210
71.9	45.2	0.1477	0.1481	β 220
76.2	47.9	0.1648	0.1652	030
80.1	50.4	0.1813	0.1817	220
82.6	52.0	0.1922	0.1923	130
89.4	56.3	0.2226	0.2229	β 230
93.7	59.1	0.2432	0.2437	300
97.3	61.4	0.2607	0.2621	310
100.2	63.2	0.2746	0.2735	230
104.2	65.7	0.2942	0.2936	040
108.2	68.6	0.3176	0.3171	320
111.6	70.4	0.3323	0.3333	β 330
124.1	78.4	0.3995	0.4021	240
125.8	79.6	0.4097	0.4089	330
130.2	82.4	0.4339	0.4333	400
135.4	85.5	0.4608	0.4590	050
140.3	88.5	0.4869	0.4861	150
143.3	90.6	0.5052	0.5067	420
154.8	98.0	0.5696	0.5673	250
160.2	101.4	0.5988	0.5985	430
165.9	105.0	0.6294	0.6270	β 260
172.5	109.2	0.6644	0.6610	060
174.8	110.7	0.6767	0.6770	500
177.8	112.6	0.6921	0.6954	510
177.8	112.6	0.6921	0.6931	160
180.3	114.2	0.7050	0.7027	350

Tabelle 3. Magnesiumwolframat.

Drehdiagramm um die $[0\ 0\ 1]$ -Richtung. $CuK\alpha = 1.539\text{ \AA}$. Cameradurchmesser: 90.0 mm. 1. Schichtlinie $l=1$. $\mu = 18^\circ 16'$.

$2d$	$\theta' - K = \theta$ $K = 0.6^\circ$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	Indizierung
25.4	23.6	0.041	0.042	011
40.0	30.4	0.069	0.069	111, $\bar{1}$ 11
51.4	36.4	0.098	0.097	021
60.8	41.6	0.126	0.125	121, $\bar{1}$ 21

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$2d$	$\theta' - K = \theta$ $K = 0.6^\circ$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	Indizierung
67.7	45.5	0.150	0.151	211, $\bar{2}$ 11
78.3	51.0	0.185	0.189	031
82.1	53.9	0.205	0.206	221, $\bar{2}$ 21
100.0	64.2	0.282	0.286	311, $\bar{3}$ 11
102.4	65.9	0.296	0.298	231, $\bar{2}$ 31
107.1	68.8	0.319	0.318	041
111.0	71.1	0.338	0.341	321, $\bar{3}$ 21
112.6	72.1	0.346	0.345	141, $\bar{1}$ 41
128.5	81.6	0.427	0.426	241, $\bar{2}$ 41
128.5	81.6	0.427	0.433	331, $\bar{3}$ 31
136.8	86.7	0.471	0.475	411, $\bar{4}$ 11
144.6	91.4	0.512	0.510	151, $\bar{1}$ 51
147.6	93.2	0.528	0.531	421, $\bar{4}$ 21
154.2	97.0	0.561	0.562	341, $\bar{3}$ 41
178.7	112.0	0.687	0.685	061
184.9	114.9	0.710	0.712	161, $\bar{1}$ 61

Tabelle 4. Magnesiumwolframat.

Drehdiagramm um die $[001]$ -Richtung. $CuK\alpha = 1.539 \text{ \AA}$. Cameradurchmesser: 90.0 mm. 2. Schichtlinie $l = 2$. $\mu = 38^\circ 43'$.

$2d$	$\theta' - K = \theta$ $K = 0.6^\circ$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	Indizierung
25.7	40.9	0.122	0.123	102, $\bar{1}$ 02
51.5	48.4	0.168	0.169	022
62.0	52.4	0.195	0.196	122, $\bar{1}$ 22
65.5	53.8	0.205	0.204	202, $\bar{2}$ 02
72.0	56.4	0.223	0.223	212, $\bar{2}$ 12
84.0	61.8	0.264	0.261	032
88.2	63.7	0.278	0.278	222, $\bar{2}$ 22
91.5	65.2	0.290	0.288	132, $\bar{1}$ 32
104.9	72.0	0.345	0.340	302, $\bar{3}$ 02
109.1	73.5	0.358	0.358	312, $\bar{3}$ 12
112.4	75.2	0.372	0.370	232, $\bar{2}$ 32
122.9	80.3	0.416	0.413	322, $\bar{3}$ 22
144.3	90.9	0.508	0.505	332, $\bar{3}$ 32
149.5	93.8	0.533	0.529	402, $\bar{4}$ 02
156.0	96.7	0.558	0.555	052
162.2	99.7	0.584	0.582	152, $\bar{1}$ 52
166.5	101.8	0.602	0.603	422, $\bar{4}$ 22
181.7	109.2	0.664	0.663	252, $\bar{2}$ 52
190.0	113.1	0.696	0.695	432, $\bar{4}$ 32

Tabelle 5. Magnesiumwolframat. Pulveraufnahme $CuK\alpha = 1.539 \text{ \AA}$.
 $CuK\beta = 1.389 \text{ \AA}$. Cameradurchmesser 57.40 mm.

$2d - s$	θ'	θ	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	hkl
16.3	16.3	15.8	0.0188	0.0184	010
19.6	19.6	19.1	0.0274	0.0271	100
24.4	24.4	23.9	0.0429	0.0430	011
25.4	25.3	24.7	0.0459	0.0455	110
28.6	28.5	27.7	0.0573	{ 0.0568 0.0572 }	{ 111 111 }
29.5	29.4	28.5	0.0606	0.0601	020
31.8	31.7	30.7	0.0699	{ 0.0698 0.0702 }	{ 111 111 }
32.6	32.5	31.5	0.0737	0.0738	020
33.8	33.7	32.7	0.0792	{ 0.0799 0.0801 }	{ 002 021 }
37.7	37.6	36.5	0.0981	{ 0.0981 0.0983 }	{ 002 021 }
38.2	38.1	37.0	0.1007	0.1009	120
39.6	39.5	38.4	0.1082	0.1083	200
41.1	41.0	39.9	0.1164	0.1165	012
42.7	42.6	41.4	0.1249	0.1248	102
42.8	42.7	41.5	0.1255	{ 0.1252 0.1256 0.1256 }	{ 121 121 102 }
43.0	42.9	41.7	0.1267	0.1267	210
46.0	45.9	44.6	0.1440	{ 0.1432 0.1440 }	{ 112 112 }
47.1	47.0	45.7	0.1508	0.1509	211
47.3	47.2	45.9	0.1520	0.1517	211
48.2	48.1	46.8	0.1577	0.1576	130
49.5	49.4	48.1	0.1661	0.1663	030
50.4	50.3	49.0	0.1720	0.1719	022
52.1	52.0	50.5	0.1820	0.1821	220
53.8	53.7	52.2	0.1936	{ 0.1934 0.1949 }	{ 130 013 }
54.6	54.5	53.0	0.1991	{ 0.1986 0.1994 }	{ 122 122 }
55.7	55.6	54.1	0.2061	{ 0.2056 0.2062 0.2070 0.2072 }	{ 202 221 221 202 }
57.2	57.1	55.6	0.2175	{ 0.2177 0.2181 }	{ 131 131 }
58.3	58.2	56.7	0.2255	{ 0.2240 0.2256 }	{ 212 212 }

Tabelle 5 (Fortsetzung).

$2d-s$	θ'	θ	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ gef.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.	hkl
60.1	60.0	58.5	0.2388	0.2391	013
62.5	62.4	61.9	0.2645	0.2644	032
63.7	63.6	62.1	0.2660	0.2658	113
64.0	63.9	62.3	0.2676	0.2670	$\bar{1}13$
64.9	64.8	63.2	0.2746	0.2746	230
65.7	65.6	64.0	0.2808	{ 0.2796 0.2810	{ 222 $\bar{2}22$ }
66.5	66.4	64.8	0.2871	{ 0.2861 0.2873	{ 311 $\bar{3}11$ }
67.1	67.0	65.3	0.2911	0.2911	132
67.2	67.1	65.4	0.2919	0.2919	$\bar{1}32$
70.5	70.4	68.7	0.3184	0.3175	320
70.6	70.5	68.8	0.3192	0.3196	041
73.2	73.1	71.4	0.3405	{ 0.3406 0.3412	{ 302 321 }
73.5	73.4	71.7	0.3430	{ 0.3426 0.3430	{ $\bar{3}21$ $\bar{3}02$ }
73.9	73.8	72.1	0.3463	{ 0.3465 0.3469 0.3462	{ 141 $\bar{1}41$ 213 }
74.2	74.1	72.3	0.3480	0.3486	$\bar{2}13$
77.2	77.1	75.3	0.3731	{ 0.3719 0.3735	{ 232 $\bar{2}32$ }
80.6	80.5	78.7	0.4020	0.4016	223
80.9	80.8	79.0	0.4046	0.4040	$\bar{2}23$
81.7	81.6	79.7	0.4106	0.4100	330
82.4	82.3	80.4	0.4166	{ 0.4144 0.4168	{ 322 $\bar{3}22$ }
83.8	83.6	81.7	0.4278	0.4275	241
83.9	83.7	81.8	0.4287	0.4283	$\bar{2}41$
88.3	88.1	86.2	0.4669	0.4661	024
89.5	89.3	87.4	0.4773	{ 0.4755 0.4771	{ 411 411 }
90.8	90.6	88.7	0.4887	0.4881	150
91.4	91.2	89.3	0.4939	{ 0.4926 0.4940	{ 124 $\bar{1}24$ }
92.9	92.7	90.8	0.5070	0.5071	420
93.9	93.7	91.8	0.5157	0.5157	043

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.02708 h^2 + 0.01844 k^2 + 0.02452 l^2 - 0.00020 hl. \quad \frac{\lambda^2}{4a^2} \frac{1}{\sin^2 \beta} = 0.02708.$$

$$\frac{\lambda^2}{4b^2} = 0.01844. \quad \frac{\lambda^2}{4c^2} \frac{1}{\sin^2 \beta} = 0.02452. \quad \frac{\lambda^2}{4ac} \frac{\cos \beta}{\sin^2 \beta} = 0.00020.$$

$$a = 4.67 \text{ \AA}. \quad b = 5.66 \text{ \AA}. \quad c = 4.92 \text{ \AA}. \quad \beta = 89^\circ 35'.$$

Demnach kann man das vorliegende Gitter durch eine quadratische Form vom Charakter $\begin{pmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ 0 & \bar{s}_{31} & 0 \end{pmatrix}$ darstellen, die für das monokline System massgebend ist.

Die Form bezieht sich aber auf ein kristallographisches Achsenverhältnis, das naturgemäss mit dem strukturellen nicht übereinzustimmen braucht. Denn bei kristallographischen Messungen ist es sowohl möglich, als Achsenverhältnis irgendwelche rationale Vielfache der Identitätsabstände zu nehmen, als auch innerhalb der a — c -Ebene andere als die strukturell ausgezeichneten Richtungen zu den a - und c -Achsen zu wählen.

Die erste Möglichkeit ist aber durch die direkte Messung der Identitätsabstände in den a - und c -Richtungen mittels der Drehdiagramme vermieden.

Die andere Möglichkeit ist aber stets vorhanden. Um eine Entscheidung darüber treffen zu können, ob man eine strukturell richtige Wahl schon vorgenommen hat, muss die ermittelte quadratische Form des Gitters in ihre reduzierte Form überführt werden. Transformationen spielen daher für die Durchforschung monokliner Kristallarten eine grosse Rolle. Aus dieser reduzierten Form ergibt sich dann sofort die im besonderen Falle vorliegende Gitterart.

Entsprechend den Röntgendiagrammen sind nun in der a — c -Ebene zwei Translationen gefunden, die aber übrigens kein primitives Paar darzustellen brauchen.

Weiter geben die Röntgendiagramme eine eindeutige Bestimmung der Gitterfamilie (Bravaisgitter). Bildet man nämlich im monoklinen System die Strukturamplitude der allgemeinen Punktlagen der seitenflächenzentrierten Gitter I'_m einer Fläche hkl , so hat man $S_{I'_m} = 0$ für alle Reflexe hkl in ungeraden Ordnungen, wenn $h+k$ bzw. $k+l$ (je nach Koordinatenwahl) ungerade sind. Betrachtet man nun die Reflexe $0k0$, so verschwinden also beim Vorliegen I'_m alle Reflexe $0k0$, wenn k ungerade ist. Beobachtet sind aber z. B. die Reflexe 010 , 030 , wonach nur ein einfach monoklines Gitter I_m , unabhängig von der Wahl der a - und c -Achsen möglich ist.

Da es sich in praktischen Fällen ja stets um ein reelles Gitter (Form) handelt, kann man, einem Gedankengange von BRAVAIS folgend¹⁾, der Reduktion des Gitters (Form) eine einfache geometrische Interpretation geben.

¹⁾ Zitiert bei P. NIGGLI, loc. cit.

BRAVAIS führt demnach die folgenden Definitionen ein:

In jedem Raumgitter gibt es immer eine Schar von parallelen Netzebenen, die durch die Richtungen der zwei absolut kürzesten Parameter des Raumgitters definiert sind. Diese Ebenen nannte BRAVAIS die Hauptebenen.

Jede Hauptebene wird nun in lauter Dreiecke eingeteilt, deren Seiten die drei kürzesten komplanaren Translationen des Raumgitters bilden. Diese Dreiecke werden Hauptdreiecke genannt.

Man denke sich jetzt eine Hauptebene in ihre Hauptdreiecke eingeteilt und die Hauptdreiecke der unmittelbar darüber liegenden Hauptebene in die untere orthogonal projiziert. Dann fällt ein — und nur ein — Fusspunkt in jedes Hauptdreieck. Denkt man sich jetzt die den Fusspunkten angehörenden Gitterpunkte mit den drei Ecken der ihr zugehörigen Dreiecke (in die ihre Projektionen fallen) verbunden, so wird das Gitter in lauter Tetraeder eingeteilt. Diese Tetraeder wurden von BRAVAIS die Haupttetraeder des Gitters genannt und enthalten als Kanten die drei kürzesten nichtkomplanaren Translationen des Gitters.

Wir bezeichnen nun die drei gemessenen Translationen mit e' , f' , g' , und zwar geordnet nach der Grösse $e' < f' < g'$. Die Translation g' entspricht dann in unserem speziellen Falle der untersuchten Wolframate dem Identitätsabstand in der b -Richtung, und da das Gitter, wie schon bewiesen, einfach monoklin ist, stellt sie auch die kürzeste Translation ausserhalb der a — c -Ebene dar. Da weiter $g' > f'$ und auch $g' > e'$, müssen die zwei kürzesten Translationen des Gitters sich in der Ebene e' — f' (a — c) befinden. Die von e' und f' bestimmte Schar von Ebenen ergibt somit die Hauptebenen des Gitters und ist in unserem Falle mit der kristallographisch ausgezeichneten a — c -Ebene parallel, und die Hauptdreiecke sind in der genannten Ebenenschar zu suchen.

Nun erfüllt die geometrische Gestalt, das von e' und f' bestimmte Dreieck, die Forderungen eines BRAVAISSchen Hauptdreiecks (alle Winkel spitz). Es ist aber nicht ohne weiteres gegeben, dass e' und f' die zwei kürzesten Translationen des Gitters bilden, und somit auch ein primitives Paar darstellen.

Um eine Entscheidung darüber treffen zu können, kann man die Molekülzahl der gefundenen Zelle betrachten. Aus der gewöhnlichen Formel

$$N = \frac{L \cdot \rho \cdot v}{M}$$

ergibt sich für die Molekülzahl¹⁾

$$N = 1.92 \sim 2.$$

Nun sind e' und f' direkt gemessen, während die dritte Seite des von e' und f' bestimmten Dreiecks, die wir mit d' bezeichnen werden, nicht gemessen wurde. In dem Falle, wenn e' und f' kein primitives Paar bilden, liegt dann nur die einzige Möglichkeit vor, dass d' zentriert ist, denn dann wird $N=1$, und man erhält somit eine Vereinfachung der Zelle.

Es lassen sich dann alle möglichen neuen Achsenkombinationen durch die Koordinaten

$$\left[\frac{m_1}{2}, 0, \frac{\bar{n}_1}{2} \right] [0, 1, 0] \left[\frac{m_2}{2}, 0, \frac{n_2}{2} \right]$$

darstellen, indem die Koordinatenwerte auf das System (e' , f' , g') bezogen sind, und m_1 , n_1 , m_2 , n_2 , ganze positive oder negative Zahlen sind, die der Bedingung

$$\left| \begin{matrix} m_1 n_1 \\ m_2 n_2 \end{matrix} \right| = \pm 1$$

unterworfen sind¹⁾).

Aus den Röntgendiagrammen ist aber leicht zu ersehen, dass die soeben genannten Achsen keine primitiven Translationen bilden.

Denn betrachten wir die in den Röntgendiagrammen mit hkl bezeichneten Reflexe, deren Indizierungen sich ja auf die Achsen e' , f' , g' beziehen, und transformieren die Indices für eine der oben genannten Achsentripel, so ergibt sich, wenn man die neuen Indices mit $h^* k^* l^*$ bezeichnet,

$$h^* = \frac{m_1 h - n_1 l}{2} \quad k^* = k \quad l^* = \frac{m_2 h + n_2 l}{2}.$$

Aus der Bedingung $m n = \pm 1$ folgt aber, dass die Determinante eine der folgenden vier Gestalten annehmen muss

$$\begin{vmatrix} p & i \\ i & i \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} p & i \\ i & p \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} i & p \\ i & i \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} i & p \\ p & i \end{vmatrix},$$

wo p (paris) eine gerade Zahl, und i (imparis) eine ungerade Zahl bedeutet.

Demnach ist ersichtlich, dass eine ganze Reihe der in den Tabellen mit hkl bezeichneten Reflexe mit diesen neuen Achsen keine ganz-

¹⁾ Das spez. Gewicht von $MgWO_4$ wurde mittels Pyknometer zu 5.66 bestimmt.

²⁾ Primitivitätsbedingung. Siehe z. B. P. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums.

zahligen Indices erhalten (z. B. die Reflexe 100, 300, 130 . . .), und es ist somit bewiesen, dass die gemessenen Translationen e' , f' , g' ein primitives Tripel bilden. Die drei kleinsten, nichtkomplanaren Translationen sind somit gefunden, und das Haupttetraeder des Gitters im Sinne von BRAVAIS ist bestimmt.

Man pflegt nun das Parallelepiped, gebildet von den drei kürzesten Translationen, das reduzierte Parallelepiped zu nennen, sofern alle seine drei vom Nullpunkt ausgehenden Winkel entweder alle spitz oder alle stumpf sind. Behandeln wir 90° wie einen stumpfen Winkel und bezeichnen wir die sechs Konstanten der zugehörigen, also reduzierten quadratischen Form, mit r_{11} , r_{22} , r_{33} , r_{23} , r_{31} , r_{12} , hat man definitionsmässig

$$r_{11} = e^2, \quad r_{22} = f^2, \quad r_{33} = g^2, \quad r_{23} = |fg \cos \angle fg|,$$

$$r_{31} = |ge \cos \angle ge|, \quad r_{12} = |ef \cos \angle ef|,$$

wo $e = e'$, $f = -f'$, $g = g'$, $\angle ef = \pi - \angle e'f'$.

Da $\angle fg = \frac{\pi}{2}$ und $\angle ge = \frac{\pi}{2}$, nimmt unsere reduzierte quadratische Form die folgende Gestalt an

$$\begin{pmatrix} r_{11} & r_{22} & r_{23} \\ 0 & 0 & \bar{r}_{12} \end{pmatrix},$$

woraus die Gitterart bestimmt ist.

Nach meinen Messungen berechnet man

$$r_{11} = 21.81, \quad r_{22} = 24.21, \quad r_{33} = 32.04, \quad r_{12} = 22.92.$$

Ob eine quadratische Form in diesem Sinne reduziert ist, erkennt man an den Bedingungen¹⁾

$$r_{11} \leq r_{22} \leq r_{33}, \quad 2r_{23} \leq r_{22}, \quad 2r_{31} \leq r_{11}, \quad 2r_{12} \leq r_{11},$$

und bei negativen reduzierten Formen (d. h. $\angle fg$, $\angle ge$, $\angle ef$ alle stumpf) kommt dazu $2(r_{23} + r_{31} + r_{12}) \leq r_{11} + r_{22}$, welche Bedingungen alle durch unsere gefundene reduzierte Form erfüllt sind.

Es ist somit die Translationsgruppe von $MgWO_4$ und den mit $MgWO_4$ isomorphen Verbindungen bestimmt, und zwar nicht nur durch die Zuordnung zu einem der 14 Bravaisgitter charakterisiert, sondern durch die für eine genauere Systematik der Raumgitter charakteristische Form des reduzierten Gitters.

Ich hoffe aber in der nächsten Zukunft auch ein gutes Bild der Struktur geben zu können.

¹⁾ Nach A. EISENSTEIN, zitiert bei P. NIGGLI, loc. cit.

Zusammenfassung.

Aus einer Untersuchung über das Raumgitter von $MgWO_4$ ergaben sich nach der NIGGLISCHEN Raumgitterklassifikation die folgenden Resultate:

Gittersystem: Monoklin.

Gitterfamilie: Monoklin einfach.

Gitterart: Vom Typus $\begin{pmatrix} r_{11} & r_{22} & r_{33} \\ 0 & 0 & \bar{r}_{12} \end{pmatrix}$.

Demselben Typus gehören auch die Verbindungen $ZnWO_4$, $FeWO_4$, $MnWO_4$, $NiWO_4$, $CoWO_4$, $[Mn, Fe]WO_4$ (Wolframit) an.

Für $MgWO_4$ ergaben sich die Gitterdimensionen:

$$a = 4.67 \text{ \AA} \quad b = 5.66 \text{ \AA} \quad c = 4.92 \text{ \AA} \quad \beta' = 89^\circ 35' \quad \beta = 90^\circ 25'.$$

$$a:b:c = 0.828:1:0.871 \text{ (E. BROCH).}$$

$$a:b:c = 0.8263:1:0.8703 \text{ (F. MACHATSCHKI)} \quad \beta' = 89^\circ 40'.$$

Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle $MgWO_4$, indem das spez. Gewicht zu 5.66 bestimmt wurde.

Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT bin ich für sein stetes Interesse am Fortgange der Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

September 1928.

Elektrische Dipolmomente von organischen Molekülen. II.

Von

I. Estermann.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität.)

(Eingegangen am 25. 10. 28.)

Im Anschluss an eine frühere Arbeit wurden noch einige Dipolmomente organischer Moleküle bestimmt. Im ersten Teil wird der Einfluss der Isomerie auf das Dipolmoment bei zwei disubstituierten Benzolderivaten untersucht, bei denen in der Parastellung ein Moment übrigbleibt. Im zweiten Teil wird über das Moment des asymmetrischen Diphenyläthylens berichtet.

I. Weitere Untersuchungen über Isomerie und Dipolmoment bei doppelt substituierten Benzolderivaten.

Bei der Untersuchung der elektrischen Dipolmomente von doppelt substituierten Benzolderivaten haben sich zunächst folgende Gesetzmässigkeiten ergeben: Durch den Eintritt eines Substituenten in den an sich dipolfreien Benzolring wird ein Moment erzeugt, das für den Substituenten charakteristisch ist. Handelt es sich um einen „positiven“ und einen „negativen“ Substituenten¹⁾ und führt man die das kleinere Moment erzeugende Gruppe als zweite ein, so findet man, dass in der ortho-Stellung das Moment verkleinert wird, während es beim Eintritt der zweiten Gruppe in die para-Stellung grösser wird. Dies sieht man z. B. an den Nitrotoluolen²⁾, Kresolen³⁾ und am deutlichsten bei den Methylestern der Aminobenzoesäuren⁴⁾, wie Tabelle 1 zeigt (μ ist das elektrische Moment).

Tabelle 1.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$
Nitrobenzol . .	3.9	Phenol	1.7	Methylbenzoat . .	1.8
Toluol	0.4	Toluol	0.4	Anilin	1.6
o-Nitrotoluol . .	3.8	o-Kresol	1.5	o-Ester	1.0
m-Nitrotoluol . .	4.2	m-Kresol	1.8	m-Ester	2.4
p-Nitrotoluol . .	4.5	p-Kresol	1.8	p-Ester	3.3

¹⁾ In dieser in der organischen Chemie üblichen Weise werden die Substituenten nach der algebraischen Summe der Wertigkeiten ihrer Atome bezeichnet. Positive Substituenten sind also NO_2 oder COOH , negative NH_2 , Cl usw. ²⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. 28, 178. 1928. ³⁾ C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1036. 1927. ⁴⁾ I. ESTERMANN, Z. physikal. Chem. Abt. B 1, 134. 1928 (zitirt als I).

Betrachtet man dagegen zwei gleiche Substituenten, so tritt der umgekehrte Effekt ein. Durch das Eintreten des zweiten Substituenten in die ortho-Stellung wird das Moment wesentlich vergrößert, beim Eintritt in die para-Stellung dagegen Null oder sehr klein. Einige Beispiele sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$
Chlorbenzol ¹⁾ . .	1.6	Nitrobenzol ²⁾ . .	3.9
o-Dichlorbenzol .	2.3	o-Dinitrobenzol .	6.1
m-Dichlorbenzol	1.6	m-Dinitrobenzol	3.8
p-Dichlorbenzol	0	p-Dinitrobenzol .	< 0.3

Vor kurzem hat nun WILLIAMS³⁾ nachgewiesen, dass es auch Paraderivate mit zwei gleichen Substituenten gibt, die ein merkliches Dipolmoment besitzen. er fand nämlich beim Hydrochinondiäthylester ein Moment $\mu = 1.7 \cdot 10^{-18}$, beim Hydrochinondiacetat $\mu = 2.2 \cdot 10^{-18}$.

Diese Feststellungen veranlassen zu einigen Fragen. Bei den genannten Substanzen ist der Substituent durch eine O-Brücke an den Benzolring gebunden. Es ist nun zu untersuchen, ob diese Sauerstoffbindung (wie beim Äther) charakteristisch dafür ist, dass solche Paraderivate ein Moment besitzen, oder ob sich auch andere längere Substituenten ebenso verhalten. Ferner erscheint es interessant festzustellen, wie bei derartigen Verbindungen die gegenseitige Stellung der Substituenten das Moment beeinflusst, und ob das Moment der o- und p-Diverbindung grösser oder kleiner ist als das der mono-Verbindung. Zur Beantwortung dieser Fragen wurden die Dipolmomente folgender Verbindungen untersucht:

1. Benzoesäure-Methylester.
2. ortho-Phthalsäure-Dimethylester.
3. Terephthalsäure-Dimethylester.







Zur Kontrolle und zur Feststellung eines etwaigen Einflusses der Länge der Substituenten auf das Moment wurden auch noch die drei entsprechenden Äthylester untersucht. Inzwischen hat WILLIAMS⁴⁾ in einer vor kurzem erschienenen Mitteilung auch das Moment des Tere-

¹⁾ C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1034. 1927. ²⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 178. 1928. ³⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 272. 1928. ⁴⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 684. 1928.

phthalsäure-Methylesters mit $\mu = 2.2 \cdot 10^{-18}$ angegeben und damit nachgewiesen, dass die Sauerstoffbrücke nicht wesentlich ist, sondern dass es offenbar mehr auf die Länge des Substituenten ankommt.

Die Bestimmung der Dipolmomente wurde in der gleichen Weise wie in der früheren Arbeit (I) durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von verdünnten Lösungen der betreffenden Substanzen in Benzol ausgeführt. Hier seien daher nur die Ergebnisse mitgeteilt (Tabelle 3). P ist die Molekularpolarisation, P' der „paraelektrische“, P'' der Deformierungsanteil, μ das Moment.

Tabelle 3.

Substanz	Formel	P_{20°	P_{50°	P'_{20°	P''	$\mu \cdot 10^{18}$
Benzoesäure-Methylester	COOCH_3 	106	100	67	39	1.8
o-Phthalsäure-Dimethylester	COOCH_3  COOCH_3	178	177	110	68	2.3
Terephthalsäure-Dimethylester	COOCH_3  COOCH_3	164	155	97	68	2.2
Benzoesäure-Äthylester	$\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 	118	112	67	51	1.8
o-Phthalsäure-Diäthylester	$\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  $\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	197	186	119	78	2.4
Terephthalsäure-Diäthylester	$\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  $\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	186	176	110	85	2.3

Es ergibt sich also das beachtenswerte Resultat, dass bei diesen längeren Substituenten durch den Eintritt der zweiten Seitenkette in die ortho-Stellung das Moment bei weitem nicht so stark vergrößert wird, wie etwa bei NO_3 oder Cl . Umgekehrt wird es durch den Eintritt der zweiten Substituenten in para-Stellung nicht nur nicht aufgehoben und verkleinert, sondern ebenfalls deutlich vergrößert. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass die Momente der o- und p-Derivate in diesen Fällen praktisch gleich sind, und dass

eine Verlängerung der Seitenkette um eine CH_2 -Gruppe keinen wesentlichen Einfluss ausübt.

Um das Vorhandensein eines Moments bei den oben genannten para-Verbindungen zu erklären, hat WILLIAMS¹⁾ angenommen, dass die Seitenketten nicht in der Ebene des Benzolrings liegen, sondern beide nach derselben Seite herausragen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass bei zwei längeren Seitenketten das Moment im wesentlichen nur von der Wechselwirkung der Seitenketten untereinander abhängt. Die Stellung der Ketten im Benzolmolekül (ortho- oder para-) ist dann höchstens von untergeordneter Bedeutung. Es erscheint somit möglich, in einigen Fällen aus Messungen von Dipolmomenten Aussagen über die Molekülstruktur zu machen, andererseits ist es jedoch unbedingt erforderlich, noch sehr viel weiteres Material zu untersuchen, bevor spezielle Regeln über den Zusammenhang von Dipolmoment und Molekülbau angegeben werden können.

II. Das elektrische Moment des asymmetrischen Diphenyläthylens.

In der Arbeit (I) wurden die Dipolmomente einiger Substanzen mitgeteilt, die aus zwei Phenylgruppen mit einer anderen Gruppe als Zwischenglied bestehen. Für Diphenyl und Diphenylmethan wurde ein sehr kleines Moment gefunden ($\mu < 0.4 \cdot 10^{-18}$). Bei Diphenyläther war $\mu = 1.0 \cdot 10^{-18}$, bei Diphenylamin $\mu = 1.3 \cdot 10^{-18}$ und bei Benzophenon $\mu = 2.5 \cdot 10^{-18}$. Die Ergebnisse legen die Annahme nahe, dass das Moment dieser Verbindungen im wesentlichen von der Mittelgruppe ($-CH_2-$, $-O-$, $-NH-$ oder $C=O$) herrührt, während die Kohlenstoffringe nur dadurch einen Beitrag zum Moment liefern, dass sie von der „momenterregenden Gruppe“ polarisiert werden. Ganz allgemein geht aus den untersuchten Dipolmomenten hervor, dass „Brückensauerstoff“ $-O-$ ein kleineres Moment hervorruft, als doppelt gebundener Sauerstoff $=O$, z. B. Carbonylsauerstoff.

Es sollte nun zunächst untersucht werden, ob diese Wirkung für das $=O$ spezifisch ist, oder ob sie auch anderen doppelt gebundenen Gruppen, z. B. der $=CH_2$ -Gruppe, zukommt. Zu diesem Zwecke wurde

das Moment des asymmetrischen Diphenyläthylens $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ gemessen, das dem Benzophenon $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ analog ist und sich

¹⁾ J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 272, 1928, vgl. auch A. WEISSBERGER, Physikal. Ztschr. **29**, 272, 1928.

von diesem nur dadurch unterscheidet, dass das $=O$ durch $=CH_2$ ersetzt ist. Das Ergebnis war ein Moment von der Grösse $\mu = 0.5 \cdot 10^{-18}$. Wie zu erwarten ist, genügt also eine Doppelbindung allein nicht, um ein beträchtliches Dipolmoment zu erzeugen, es ist vielmehr die Anwesenheit eines „polaren“ Atoms im Molekül erforderlich. Die stärkere Wirkung der $=O$ -Bindung gegenüber der $-O-$ -Bindung rührt demnach wahrscheinlich von der Endstellung des Sauerstoffs, aber nicht von der Doppelbindung her.

Zusammenfassung.

1. Bei den disubstituierten Benzolderivaten, wie $C_6H_4(COOCH_3)_2$ und $C_6H_4(COO \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ sind die elektrischen Dipolmomente der ortho- und der para-Verbindungen praktisch gleich gross. Die Verlängerung der Seitenkette um eine CH_2 -Gruppe beeinflusst das Moment nur unwesentlich. Das Moment der disubstituierten Verbindung ist deutlich grösser als das des mono-Derivats.

2. Das asymmetrische Diphenyläthylen $C_6H_3-C=CH_2 \cdot C_6H_5$ besitzt nur ein sehr kleines elektrisches Moment ($0.5 \cdot 10^{-18}$), im Gegensatz zu dem analog gebauten Benzophenon, dessen Moment $2.5 \cdot 10^{-18}$ ist. Die Doppelbindung im Benzophenon ist also anscheinend für das Moment unwesentlich.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion¹⁾ von starken Elektrolyten in Lösung²⁾.

Von

H. Kohner³⁾.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 10. 28.)

Die Refraktion gelöster starker Elektrolyte wird bei verschiedenen Konzentrationen untersucht, um sowohl die optischen Eigenschaften der Ionen, als auch die Konstitution der Lösungen zu studieren; es stellt sich dabei heraus, dass die Äquivalentrefraktion starker Elektrolyte durchwegs von der Konzentration abhängig ist.

Zeichenerklärung.

A = Äquivalentgewicht.

p = Gewichtsprozent = Gramm Gelöstes in 100 g Lösung.

f = Faktor einer Lösung = $\frac{p}{100}$.

C_g = Gewichtskonzentration (Äquiv./1000 g H_2O).

C_v = Volumkonzentration (Äquiv. 1000 cm³ Lösung).

d = Dichte der Lösung.

d_0 = Dichte des Wassers.

n = Brechungsindex der Lösung.

n_0 = Brechungsindex des Wassers.

Δ = Differenz.

∇ = Fehler.

r = spezifische Refraktion der Lösung.

r_0 = spezifische Refraktion des Wassers.

r_s = spezifische Refraktion des gelösten Stoffes (in Lösung).

¹⁾ Aus rein äusseren Gründen, z. B. der Einheitlichkeit der Fehlerrechnung, soll im folgenden hauptsächlich von der Äquivalentrefraktion die Rede sein.

²⁾ IX. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen“ von K. FAJANS und Mitarbeitern. Die früheren Mitteilungen werden zitiert als: I. K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1923. III. K. FAJANS, Trans. Faraday Soc. **23**, 357. 1927. V. K. FAJANS, H. KOHNER und W. GEFFCKEN, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928. VII. K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928 (zusammenfassende Darstellung). VIII. K. FAJANS, Z. physikal. Chem. (A) **137**, 361. 1928.

³⁾ Inaug.-Diss. eingereicht an der Universität München im Juli 1927. Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind bereits vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren in der III. Mitteilung kurz angegeben.

R = Äquivalentrefraktion, berechnet für gelöste Stoffe auf Grund der Gleichung $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \left(\frac{1000}{C_g} + A \right) - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{1}{d_0} \left(\frac{1000}{C_g} \right)$.

A. Einleitung.

Bekanntlich ist von H. A. LORENTZ¹⁾ und L. V. LORENZ²⁾ auf verschiedenen Wegen abgeleitet worden, dass der Ausdruck

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (1)$$

für jeden Körper eine von Druck, Temperatur oder Aggregatzustand unabhängige Grösse darstellen soll. Diese Formel hat der Refraktionsforschung die eigentliche theoretische Unterlage geschaffen, denn schon lange vor ihrer Ableitung waren die verschiedensten Forscher bestrebt gewesen, eine Funktion der Dichte und des Brechungsindex aufzustellen, die den eben genannten Bedingungen genügt; man hatte diese Funktion r = spezifische Refraktion, oder nach Multiplikation mit dem Molekular- oder Äquivalentgewicht $Mr = R$ = Molekularrefraktion bzw. $Ar = R$ = Äquivalentrefraktion genannt. Die Refraktion ist Gegenstand einer grossen Anzahl experimenteller Untersuchungen geworden schon LAPLACE³⁾ hatte für sie die Formel $r = \frac{n^2 - 1}{d}$, GLADSTONE und DALE⁴⁾ $r = \frac{n - 1}{d}$ aufgestellt; doch während die erste Formel sich auf die NEWTONSche Undulationstheorie des Lichts stützte und mit ihr die theoretische Bedeutung verlor, ist die zweite überhaupt nur empirisch aufgefunden worden; trotzdem leistete sie so gute Dienste, dass sie sich neben der Formel von LORENTZ-LORENZ noch lange behaupten konnte.

Der physikalische Sinn der Grösse R ist nach der LORENTZschen Ableitung gegeben durch die folgende Beziehung⁵⁾:

$$R = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad (2)$$

in der α die Polarisationskonstante, d. h. also ein Mass der Polarisierbarkeit (Deformierbarkeit) eines Moleküls, N die AVOGADROSche Zahl bedeutet.

¹⁾ H. A. LORENTZ, WIED. ANN. PHYS. 9, 641. 1880. ²⁾ L. V. LORENZ, WIED. ANN. PHYS. 11, 70. 1880. ³⁾ LAPLACE, Traité de Mécanique céleste. t IV, libr. X, p. 32. ⁴⁾ GLADSTONE und DALE, Phil. Trans. 153, 317. 1863. ⁵⁾ Vgl. z. B. den Beitrag von P. DEBYE in MARX' Handb. d. Radiologie, Bd. VI. 1925.

BIOT und ARAGO¹⁾ haben nach der erstmaligen Aufstellung einer Refraktionsformel durch LAPLACE deren Gültigkeit an Gasen bestätigt und eine weitere wichtige Beziehung empirisch aufgestellt, nämlich die nach ihnen benannte Mischungsregel:

$$100r_{ab} = pr_a + (100 - p)r_b, \quad (3)$$

d. h. die Refraktion eines Gemisches setzt sich additiv aus den Refraktionen der einzelnen Bestandteile zusammen.

Seit der Mitte des 19. Jahrhunderts ist nun eine grosse Zahl von Untersuchungen ausgeführt worden, die den Zweck hatten, die Mischungsregel auf Lösungen auszudehnen. Im folgenden wird nur von wässrigen Lösungen und der LORENTZ-LORENZschen Formel die Rede sein. Bei exakter Gültigkeit der Mischungsregel müssten sowohl die bei verschiedenen Prozentgehalten aus der Refraktion der Lösung und des Lösungsmittels berechneten Refraktionen des gelösten Salzes untereinander, als auch mit dem am festen Kristall gemessenen R -Werte übereinstimmen. Die Versuche ergaben aber, dass die Mischungsregel zwar in groben Zügen, aber durchaus nicht exakt befolgt wird. Diese Tatsache lässt sich nun entweder durch ein Versagen der LORENTZ-LORENZschen Formel, oder aber durch die Annahme erklären, dass beim Lösungsvorgang Veränderungen der Bestandteile auftreten, die bei der Herleitung der Formel nicht berücksichtigt worden sind.

Besonders die Differenz $R_{\text{krist}} - R_{\text{gel}}$ ist oft recht erheblich, sie beträgt z. B. beim LiJ etwa 15% der Refraktion; doch ist es bis vor kurzem nicht gelungen, für diese Abweichungen von der Additivität Gesetzmässigkeiten zu finden oder sie befriedigend theoretisch zu deuten. So begnügt sich z. B. A. HEYDWEILLER²⁾ mit der Feststellung, dass $R_{\text{krist}} - R_{\text{gel}}$ durchschnittlich 3% der Refraktion ausmache. Allerdings hatten schon früher M. LE BLANC und P. ROHLAND³⁾ u. a.⁴⁾ versucht, diese Abweichungen mit der Dissoziation der Salze in Zusammenhang zu bringen. Doch ist erst von K. FAJANS und G. JOOS⁵⁾ mit vollem Nachdruck auf die Systematik der Differenzen $R_{\text{krist}} - R_{\text{gel}}$ hingewiesen worden; für die Verschiedenheit der Refraktionen des Salzes im festen und gelösten Zustande wurde eine

¹⁾ BIOT und ARAGO, Mém. Inst. France 7, 301. 1806. ²⁾ A. HEYDWEILLER, Ann. Phys. 41, 520. 1913. ³⁾ M. LE BLANC und P. ROHLAND, Z. physikal. Chem. 19, 261. 1896. ⁴⁾ Eine ausführliche Übersicht über die älteren Ansichten findet sich bei A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN, Z. physikal. Chem. 134, 413. 1928. ⁵⁾ 1; vgl. auch VII.

theoretische Deutung gegeben, die sich auf die Annahme stützt, dass unter dem Einfluss eines Ions sowohl die ihm im Kristall oder Molekül benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen, wie auch die das Ion in der Lösung umgebenden Wassermoleküle eine Beeinflussung (Deformation) erfahren, die von Änderungen der Refraktion begleitet ist. Wegen der Einzelheiten muss auf die genannte Arbeit verwiesen werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass $R_{\text{krist}} - R_{\text{gel}}$ dem absoluten Betrage nach um so grösser wird, je verschiedener Anion und Kation bei gleicher Ladung in bezug auf Grösse und Polarisierbarkeit sind; ist das Anion grösser und polarisierbarer als das Kation, so wird der Effekt negativ, im umgekehrten Falle positiv. Die Tabelle 1 bringt diese Tatsache an einigen Beispielen unmittelbar zum Ausdruck.

Tabelle 1¹⁾.

Molrefraktion von Salzen in kristallisiertem und gelöstem Zustande. Nach K. FAJANS und G. JOOS.

	<i>LiF</i>	<i>LiCl</i>	<i>LiBr</i>	<i>LJ</i>	<i>KF</i>	<i>KCl</i>	<i>KBr</i>	<i>KJ</i>
R_{krist}	2.34	7.59	10.56	15.98	5.16	10.85	13.98	19.75
R_{gel}	2.29	8.74	12.34	18.91	4.86	11.31	14.91	21.48
$R_{\text{krist}} - R_{\text{gel}}$	+ 0.05	- 1.15	- 1.78	- 2.93	+ 0.30	- 0.46	- 0.93	- 1.73

Nachdem es also gelungen war, die Differenzen $R_{\text{krist}} - R_{\text{gel}}$ auf zwanglose Weise zu erklären, lag es nahe, die Frage nach der Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion gelöster Elektrolyte nach ähnlichen Gesichtspunkten zu untersuchen.

Über die ausserordentlich zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiete liegen einige zusammenfassende Darstellungen vor, so z. B. von C. SCHRAUF²⁾ über die älteste Literatur, von J. DINKHAUSER³⁾ über die Literatur bis zum Jahre 1905 und vor allem die schöne historische Übersicht von J. A. WASASTJERNA⁴⁾ vom Jahre 1920. Von älteren

¹⁾ Den auf unendliche Verdünnung bezogenen, von den in I. Tabelle 1 angegebenen etwas abweichenden Werten R_{gel} liegen die eigenen Messungsergebnisse, sowie diejenigen von W. GEFFCKEN zugrunde, die zu folgenden Einzelrefraktionswerten für die gelösten Ionen führen: $\text{Li}^+ = -0.33$, $\text{K}^+ = 2.24$, $\text{Cl}^- = 9.07$ (vgl. V. Tabelle 2, VII., S. 515). Die Werte $\text{Br}^- = 12.67$ und $\text{J}^- = 19.24$ sind aus I. Tabelle 3 übernommen. ²⁾ C. SCHRAUF, Pogg. Ann. 116, 193. 1862. ³⁾ J. DINKHAUSER, Sitzber. Akad. Wiss. Wien 114, 2 A, 1001. 1905. ⁴⁾ J. A. WASASTJERNA, Lösningars optiska egenskaper. Diss. Helsingfors 1920.

Autoren seien hier nur J. H. GLADSTONE, M. LE BLANC, M. C. CHÉNEVEAU, F. KOHLRAUSCH und W. HALLWACHS genannt, deren Untersuchungen vor Beginn dieses Jahrhunderts ausgeführt wurden, von neueren Autoren A. HEYDWEILLER¹⁾ und J. A. WASASTJERNA²⁾.

Leider kann nur ein sehr kleiner Teil der vorliegenden Daten³⁾ zur Beurteilung des Vorhandenseins eines Konzentrationseffekts herangezogen werden; denn einerseits beträgt der Gang, wie besonders aus den eigenen Messungen hervorgeht, pro Äquivalent Konzentrationszunahme durchschnittlich nur wenige Stellen der zweiten Dezimale, andererseits erstrecken sich die meisten Messungen nur über ein relativ kleines Konzentrationsintervall ($C = 1-5$) und weisen eine zu geringe Genauigkeit auf, so dass etwaige Gänge meistens von Messfehlern überdeckt werden, wie die Unregelmässigkeit der folgenden Werte zeigt.

Tabelle 2. Molekularrefraktionen R_D bei verschiedenen Konzentrationen. Nach A. HEYDWEILLER.

C_v	1	2	4
CH_3COOK ⁴⁾	16.60	16.78	16.61
$(CH_3COO)_2Ba$	33.15	33.00	33.09
$Zn(NO_3)_2$	22.45	22.50	22.04
$Cd(NO_3)_2$	24.46	24.39	24.47

Nur dort, wo über ein grösseres Intervall gemessen wurde, wie im Falle einiger Säuren, konnte mit einiger Sicherheit auf das Vorhandensein bzw. Fehlen von Gängen geschlossen werden.

Wie man sieht, zeigen Salz- und Salpetersäure einen ausgesprochen negativen Gang⁵⁾, während man die Essigsäure wohl im ganzen Kon-

1) A. HEYDWEILLER, Physikal. Ztschr. **26**, 526. 1925. Hier finden sich die zahlreichen Arbeiten von A. HEYDWEILLER und seinen Schülern zusammengestellt.
2) J. A. WASASTJERNA, loc. cit. Z. physikal. Chem. **101**, 207. 1922. 3) Gemeint sind diejenigen Resultate, welche vor dem Abschluss (März 1927) der in dieser Arbeit mitgeteilten Messungen veröffentlicht wurden; inzwischen sind Arbeiten von HÜTTIG, KELLER und KÜKENTHAL, SCHREINER, sowie HANTZSCH und DÜRIGEN (vgl. Fussnote 6) veröffentlicht worden, aus welchen das Vorhandensein eines Konzentrationsganges bei den Li-Halogeniden und einigen Säuren unzweideutig hervorgeht. 4) Vgl. dazu Tabelle 5. 5) Diese Gänge finden sich in neueren Arbeiten bestätigt. Vgl. G. HÜTTIG und H. KÜKENTHAL, Z. Elektrochem. **34**, 14. 1928. E. SCHREINER, Z. physikal. Chem. **133**, 410. 1928. A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN, Z. physikal. Chem. **134**, 413. 1928. **136**, 1. 1928.

Tabelle 3.

$HCl^{1)}$		$HNO_3^{1)}$		$CH_3COOH^{2)}$	
C_g	R_D	C_g	R_D	C_g	R_D
2.4	8.48	1.4	10.43	1	13.01
4.9	8.40	5.3	10.31	5	13.01
10.8	8.30	9.7	10.20	10	13.03
		37.0	10.14	15	13.03
				17	13.02

zentrationsbereich innerhalb von 0.02 Einheiten als konstant ansehen darf³⁾.

Leider sind bei den sehr umfangreichen Untersuchungen von J. H. GLADSTONE nicht die experimentellen Werte, sondern nur die Werte $\frac{n-1}{d}$ angegeben, so dass eine Umrechnung auf die n^2 -Formel unmöglich ist.

Die Genauigkeit, mit der bei den verschiedenen Autoren $\Delta n = n - n_0$ und $\Delta d = d - d_0$, welche Grössen, wie später gezeigt wird, die eigentlichen Parameter der Refraktionsgleichung darstellen bestimmt wurde, ist ziemlich verschieden.

An erster Stelle stehen in dieser Hinsicht die Bestimmungen von KOHLRAUSCH und HALLWACHS⁴⁾. Δn sowie Δd werden bis auf einige Stellen der 7. Dezimale genau angegeben; die Dichte wird durch Auftriebsmessungen von Senkkörpern bestimmt, Δn durch eine Interferenzmethode auf direktem Wege ermittelt, ein Verfahren, das sich im allgemeinen nur bei Konzentrationen $C \leq \frac{1}{2}$ anwenden lässt, da sonst die Brechungsindices von Lösung und Wasser zu weit auseinanderdrücken.

Bei den Messungen im konzentrierteren Gebiet als $C = \frac{1}{2}$, und um solche handelt es sich bei den übrigen Arbeiten fast ausschliesslich, müssen die Brechungsindices gesondert ermittelt werden. Dazu wird fast durchweg das PULFRICHSche Refraktometer verwendet. WASASTJERNA und HEYDWEILLER geben Dichte und Brechungsindex

¹⁾ M. LE BLANC und P. ROHLAND, Z. physikal. Chem. 19, 261. 1896. ²⁾ L. BUCHKREMER, Diss. Bonn 1890. ³⁾ Eigene Messungen an Essigsäure (vgl. VII, S. 516, VIII., Fig. 2, näheres wird an anderer Stelle publiziert werden) ergaben einen

regelmässigen, innerhalb von 0.02 Einheiten verlaufenden, in den Messungen von BUCHKREMER bereits angedeuteten Gang, mit einem Maximum bei etwa $C_g = 14$.

⁴⁾ KOHLRAUSCH und HALLWACHS, WIED. Ann. Phys. 47, 380. 1892. 50, 577. 1893. 53, 1, 14. 1894. 56, 185. 1895.

bis auf einige Stellen der 5. Dezimale genau an, bei allen anderen Autoren ist eine grössere Genauigkeit als $1 \cdot 10^{-4}$ nicht verbürgt.

Trotz der überlegenen Messgenauigkeit von Δn und Δd bei KOHLRAUSCH und HALLWACHS sind die aus ihren Versuchen berechneten Refraktionswerte den übrigen an Genauigkeit nicht überlegen, da die Versuche in sehr verdünnten Gebieten ausgeführt wurden und der an der Refraktion bedingte Fehler ∇R , wie noch gezeigt wird, durch die folgende Formel (22) in Kapitel B. II. 2. gegeben ist:

$$\nabla R = \frac{10^2}{C_v} [6 \nabla(\Delta n) + 2 \nabla(\Delta d)]. \quad (22)$$

Der Einfluss der Messfehler ist also demnach der Konzentration umgekehrt proportional.

Dass etwaige Gänge durch die Bestimmungsfehler auch bei KOHLRAUSCH und HALLWACHS verdeckt werden, zeigen die folgenden beiden Messungen, die von den Autoren als die genauesten bezeichnet werden.

Tabelle 4.

CH_3COOH		$C_4H_6O_6$	
C_v	R_D	C_v	R_D
0.918	12.990	0.500	13.365
0.489	12.984	0.250	13.357
0.230	12.984	0.125	13.4
0.0382	13.002	0.0550	13.40
0.0195	13.00	0.0104	13.33
0.00952	12.99		

Nach der oben angeführten Formel bedingt ein Fehler von $1 \cdot 10^{-4}$ am Brechungsindex an der Refraktion einen Fehler von 0.12 für $C=1$, von 0.02 Einheiten für $C=5$. Bestimmungen von n und d , die nur bis auf 4 Dezimalen angegeben sind, scheiden also zum mindesten in diesem Konzentrationsintervall zur Beurteilung von Gängen von vornherein aus¹⁾. Bei den auf 5 Dezimalen angegebenen n - und d -Werten z. B. im Falle der Untersuchungen von HEYDWEILLER und WASASTJERNA, lässt sich, da nicht bekannt ist, wieviel Stellen der 5. Dezimale sicher sind, das zu den einzelnen Refraktionswerten gehörige Fehlerintervall schwer von vornherein angeben; die Brauchbarkeit der Messungen wird daher nach der Regelmässigkeit der einzelnen Messreihen zu be-

¹⁾ Das gilt unter anderem für die allermeisten Messungen von CHÉNEVEAU, welche A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN kürzlich (Z. physikal. Chem. 134, 413. 1928. 136, 1. 1928) ihren theoretischen Schlüssen zugrunde gelegt haben.

urteilen sein. Reell dürfte z. B. der Gang bei folgenden Messungen von WASASTJERNA¹⁾ sein, zumal sie sich über ein relativ grosses Konzentrationsgebiet erstrecken:

Tabelle 5.

CH_3COOK		HCOONa	
C_v	R_D	C_v	R_D
1.8	16.65	1.6	10.10
3.0	16.64	2.7	10.08
3.4	16.62	3.3	10.08
5.1	16.61	4.7	10.07
8.4	16.60	5.2	10.07
		5.9	10.04
		6.8	10.05
		7.2	10.04

Hingegen sind die Unregelmässigkeiten in den Gängen bei den HEYDWEILLERSchen Untersuchungen mitunter so gross, dass sogar an der Richtigkeit der 4. Dezimale der angegebenen n -Werte gezweifelt werden muss, denn ein Vergleich seiner Werte für Kaliumacetat (Tabelle 2) mit denjenigen von WASASTJERNA (Tabelle 5) macht es sehr unwahrscheinlich, dass es sich hier um ein Maximum der R -Kurve handeln könnte.

Es liegen also tatsächlich nur ganz wenige Daten vor, welche Konzentrationsgänge mit Sicherheit beurteilen lassen. Um daher die gestellte Frage befriedigend beantworten zu können, mussten genauere Messungen vorgenommen werden, mitunter auch an Substanzen, die schon mehrfach untersucht worden sind. Es sei schon hier darauf hingewiesen, dass es bei den eigenen Messungen gelungen ist, die gewünschte Genauigkeit zu erreichen, obwohl zunächst keine wesentlich verbesserten Hilfsmittel zur Verfügung standen und nur mit grösster Sorgfalt auf Ausschaltung aller Fehlerquellen geachtet wurde. Offenbar ist von den früheren Autoren die Erreichung der grösstmöglichen Genauigkeit nicht immer bezweckt worden, andererseits muss aber auch die Messgenauigkeit des öfteren erheblich überschätzt worden sein.

B. Der Einfluss von Messfehlern auf die Refraktion gelöster Stoffe.

Bevor auf die Messungen eingegangen wird, soll zunächst untersucht werden, wieweit die Refraktion durch die einzelnen Bestimmungsgrössen beeinflusst wird; dies geschieht einerseits, um zu einer Ab-

¹⁾ J. A. WASASTJERNA, Act. Soc. scient. Fenn. 50, 61. 1920.

schätzung des Einflusses der Bestimmungsfehler zu gelangen, z. B. um beurteilen zu können, bei welcher Verdünnung die von Fehlern herrührende Ungenauigkeit die Grössenordnung der durchschnittlichen Konzentrationsgänge erreicht, andererseits um zu untersuchen, wie weit systematische Fehler Gänge vortäuschen können. Auf Grund der bereits vorliegenden Daten wurde angenommen, dass die Gänge für eine Konzentrationszunahme von einem Äquivalent/1000 g H_2O einige Stellen der 2. Dezimale betragen.

Im folgenden sind also die verschiedenen Werte von $\frac{\partial R}{\partial x}$ berechnet, wo x einen beliebigen Parameter der Refraktionsgleichung bedeutet.

I. Fehler, die den Konzentrationsgang nicht beeinflussen.

Zunächst sollen jene Fehler besprochen werden, die bei allen Konzentrationen nur einen gleichen Fehler ∇R am Absolutwerte bewirken und keine Gänge vortäuschen können.

1. Verunreinigungen.

Dies ist einmal bei Verunreinigungen der untersuchten Substanz der Fall, denn bei exakter Gültigkeit der Mischungsregel, die auch bei allen folgenden Rechnungen vorausgesetzt wird, muss

$$r_a = \text{const} = \frac{1}{p_a} [100r_{ab} - (100 - p_a)r_b] \quad (4)$$

konstant sein, gleichgültig, ob a seinerseits einen reinen Stoff oder eine Mischung darstellt, da in die rechte Seite dieser Beziehung nur direkt messbare Grössen eingehen und über die Natur des gelösten Stoffes keine Annahmen gemacht sind; die nachträgliche Multiplikation mit einem, wenn auch fiktiven Äquivalentgewicht ändert daran nichts.

Durch eine Verunreinigung erfährt nur der Absolutwert der Refraktion eine Veränderung von der Grösse

$$\nabla R = Ap(r' - r) \cdot 10^{-2}, \quad (5)$$

wenn A das Äquivalentgewicht der untersuchten Substanzen, r bzw. r' die spezifischen Refraktionen dieser bzw. der Verunreinigung und p den Gewichtsprozentgehalt an Verunreinigung bedeutet.

Für einige Salze ist in der Tabelle 6 für $p=1$ die Änderung ihrer Refraktion angeführt, die durch die jeweilig angeführte Verunreinigung bewirkt wird.

Tabelle 6.

Substanz	Verunreinigung	r	r'	\mathcal{R}
<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	0.158	0.150	$-0.5 \cdot 10^{-3}$
<i>NaBr</i>	<i>KBr</i>	0.125	0.125	$0.0 \cdot 10^{-3}$
<i>Na₂SO₄</i>	<i>K₂SO₄</i>	0.106	0.108	$0.0 \cdot 10^{-3}$
<i>Ba(ClO₄)₂</i>	<i>Sr(ClO₄)₂</i>	0.0918	0.0981	$+1.0 \cdot 10^{-2}$
<i>AlCl₃</i>	<i>Al(OH)₃</i>	0.185	0.164	$-1.0 \cdot 10^{-2}$

Da bei den untersuchten Substanzen Verunreinigungen in merklicher Menge nicht nachgewiesen werden konnten (vgl. III. 1.) darf angenommen werden, dass ihr Einfluss weniger als $1 \cdot 10^{-2}$ Einheiten der Refraktion beträgt.

2. Fehler am Absolutwerte des Brechungsindex und der Dichte des Wassers.

Um den Einfluss der übrigen Fehler zu berechnen, ist es vorteilhaft, die Mischungsformel

$$r_s p = 100r - (100 - p)r_0 \quad (6)$$

folgendermassen umzuformen, wobei hier wie später die Indices s und 0 Salz und Lösungsmittel kennzeichnen, während die auf die Lösung bezüglichen Daten ohne Index bleiben:

$$\left. \begin{aligned} Ar_s &= A \left[\frac{100}{p} (r - r_0) \right] + Ar_0 \\ &= \frac{100A}{p(d_0 + \Delta d)} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{\Delta d}{d_0} \right] + Ar_0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Wendet man auf $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ die TAYLORSche Entwicklung an, so er-

hält man:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{6n_0 \Delta n}{(n_0^2 + 2)^2} - \frac{3(3n_0^2 - 2)(\Delta n)^2}{(n_0^2 + 2)^3} - \frac{12n_0(2 - n_0^2)(\Delta n)^3}{(n_0^2 + 2)^4} \dots \quad (8)$$

und mit $n_0 = 1.333$:

$$= 0.206 + 0.561 \Delta n - 0.183 (\Delta n)^2 - 0.018 (\Delta n)^3 \dots \quad (8a)$$

und schliesslich:

$$R = Ar_s = \frac{100A}{p(d_0 + \Delta d)} \left[0.561 \Delta n - 0.183 (\Delta n)^2 - 0.206 \frac{\Delta d}{d_0} \right] + Ar_0, \quad (9)$$

wobei die Vernachlässigung der höheren Reihenglieder bei einem angenommenen Äquivalentgewicht von 100 weniger als 0.003 Einheiten

an der Refraktion ausmacht¹⁾. Nach dieser Umformung hängt R , abgesehen von p , d_0 und n_0 nur mehr von den Differenzen $\Delta n = n - n_0$ und $\Delta d = d - d_0$ ab.

Ist nun $\frac{dR}{dp} \equiv 0$, so muss auch $\frac{\partial^2 R}{\partial x \partial p} = \frac{\partial^2 R}{\partial p \partial x} = 0$ sein, wenn x ein beliebiger, aber von p unabhängiger Parameter der Gleichung ist. $\frac{\partial^2 R}{\partial p \partial x} = 0$ bedeutet aber, dass $\frac{\partial R}{\partial x}$ von p unabhängig ist, d. h. also, dass ein Fehler an x einen von der Konzentration unabhängigen Fehler an R hervorruft; Fehler an d_0 und n_0 sind daher nur für den Absolutwert und nicht für den Konzentrationsgang der Refraktion von Bedeutung, was um so wertvoller ist, als das PULFRICHSche Refraktometer den Absolutwert des Brechungsindex nur mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ angibt²⁾.

Ein mit diesem Instrument gemessener Absolutwert eines Brechungsindex kann daher mit einem relativ grossen Fehler behaftet sein (vgl. C. 4.), die Differenzen $n - n_0$ sind hingegen bis auf die Ablesefehler genau, vorausgesetzt, dass beide Brechungsindices mit demselben Apparate gemessen wurden; auf diesen letzten Umstand ist besonderes Gewicht zu legen, da, wie in B. II. 1. gezeigt wird, Fehler an Δn sich an der Refraktion besonders stark auswirken, während ein relativ grosser Fehler an dem Absolutwerte von n_0 auch den Absolutwert der Refraktion des gelösten Stoffes nicht wesentlich beeinflusst, wie die folgende Rechnung zeigt.

Bezeichnet man nämlich $\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$ mit φ_0 , seine Ableitungen mit φ^1 , φ^2 usw. und setzt in (8) ein, so folgt mit Hilfe von (8) und (7), da

$$C_v = \frac{10 d p}{A} \text{ ist,} \quad (10)$$

$$R = \left[10^3 \left(\varphi^1 \Delta n + \frac{1}{2} \varphi^2 (\Delta n)^2 - \varphi_0 \frac{\Delta d}{d_0} \right) \right] + \frac{A \varphi_0}{d_0} \quad (11)$$

und durch Differentiation von (11)

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial n_0} &= \left[10^3 \left(\varphi^2 \Delta n + \frac{1}{2} \varphi^3 (\Delta n)^2 - \varphi^1 \frac{\Delta d}{d_0} \right) \right] + \frac{A \varphi^1}{d_0} \\ &= \frac{0.561 A}{d_0} - \frac{10^3}{C_v} \left(0.366 \Delta n + 0.054 (\Delta n)^2 + 0.561 \frac{\Delta d}{d_0} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

1) Für die Zwecke der Fehlerrechnung reicht diese Genauigkeit der Zahlenkoeffizienten völlig aus, die Refraktionen wurden jedoch jeweils direkt nach der Mischungsformel berechnet. 2) Vgl. Zeiss Mess. Nr. 188.

Für $\nabla n_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ berechnet sich z. B. für NaCl $\nabla R < 1 \cdot 10^{-3}$, ähnlich für die übrigen Salze und spielt daher keine Rolle; aus dem gleichen Grunde ist, wie sich leicht zeigen lässt, von dem Einfluss von ∇d_0 abzusehen.

3. Analysenfehler der Urlösung.

Werden Lösungen niederer Konzentration durch Verdünnen einer konzentriertesten Urlösung bekannten Gehalts hergestellt (vgl. C. 2.), so bewirkt ein Fehler in der Gehaltsbestimmung der Urlösung an den Refraktionswerten für sämtliche Konzentrationen den gleichen Fehler ∇R . Denn man erhält, wenn f den Faktor der Urlösung bedeutet, durch Differentiation von (7)

$$\frac{\partial R}{\partial f} = -\frac{10^2}{p^2} A(r - r_0) \frac{\partial p}{\partial f} = \text{const} \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial f}, \quad (13)$$

da nach (7)

$$r - r_0 = (r_s - r_0) p \cdot 10^{-2} \quad (7a)$$

ist. Nun ist aber der Prozentgehalt einer beliebigen verdünnten Lösung

$$p = \frac{100 G_L f}{G_L + G_0}, \quad (14)$$

wobei G_L und G_0 die Gewichte der Urlösung und des zur Verdünnung verwendeten Wassers bedeuten.

Daher ist

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial f} = \frac{1}{f} \quad (15)$$

und, wie aus (13), (15) und (7a) folgt:

$$\nabla R = \text{const} \frac{\nabla f}{f} = A(r_s - r_0) \frac{\nabla f}{f}, \quad (16)$$

d. h. der Einfluss von ∇f ist von der Konzentration unabhängig.

Tabelle 7.

Substanz	Bestimmungsmethode von f	$\frac{\nabla f}{f}$	∇R
Na_2SO_4	Durch Eindampfen der Urlösung	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Li_2SO_4	" " " "	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	" " " "	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	SO_4 -Bestimmung	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Al -Bestimmung	$3 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
AlCl_3	Al - und Cl -Bestimmung	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
LiCl	Elektrometr. Titration von Cl	$5 \cdot 10^{-4}$	$0.0 \cdot 10^{-3}$

In der Tabelle 7 ist für jedes Salz das entsprechende VR berechnet worden, wobei für $\frac{Vf}{f}$ die grössten Schwankungen je dreier Gehaltsbestimmungen angegeben wurden.

Die Unsicherheit von R , welche durch Analysenfehler bedingt wird, ist also $< \pm 0.01^1$).

II. Fehler, die den Konzentrationsgang beeinflussen.

1. Die Bestimmungsfehler der Differenzen $\Delta n = n - n_0$ und $\Delta d = d - d_0$.

Aus (9) und (10) folgt

$$\frac{\partial R}{\partial(\Delta n)} = \frac{10^3}{C_v} (0.561 - 0.366 \Delta n) \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial(\Delta d)} &= -\frac{10^3}{C_v} \left(\frac{0.206}{d_0} \right) - \frac{10^3}{C_v(d_0 + \Delta d)} \left[0.561 \Delta n - 0.183 (\Delta n)^2 - 0.206 \frac{\Delta d}{d_0} \right] \\ &= \frac{10^3}{C_v(d_0 + \Delta d)} [0.561 \Delta n - 0.183 (\Delta n)^2 + 0.206]. \end{aligned} \quad (18)$$

In diesen beiden Fällen ist also VR von C_v abhängig; wegen $0.1 > \Delta n > 0.01$, ferner wegen $d \sim 1$ lassen sich beide Formeln vereinfachen:

$$\frac{\partial R}{\partial(\Delta n)} = \frac{6 \cdot 10^2}{C_v} \quad (19)$$

$$\frac{\partial R}{\partial(\Delta d)} = \frac{2 \cdot 10^2}{C_v}. \quad (20)$$

2. Der Einfluss der Wägefehler.

Durch Differentiation von (7) und aus (7a) S. 438 folgt:

$$\frac{\partial R}{\partial p} = -\frac{10^2 A}{p^2} (r - r_0) = -\frac{1}{p} (R - Ar_0). \quad (21)$$

Da die Wägungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5 \cdot 10^{-4}$ g ausgeführt wurden, andererseits niemals Mengen, deren Gewicht weniger als 5 g betrug, gewogen wurden, so beträgt $\frac{Vp}{p}$, da p ein Quotient zweier Gewichte ist und jedes Gewicht durch Differenzwägung ermittelt wurde, maximal $4 \cdot 10^{-5}$; nun ist $R_s - Ar_0$ im ungünstigsten Falle $\sim 20^2$, so dass VR maximal $4 \cdot 10^{-5} \cdot 20 = < 1 \cdot 10^{-3}$ wird und vernachlässigt werden kann.

1) $\frac{\partial f}{f}$ stellt die maximale prozentuale Schwankung der Analysenergebnisse dar; systematische Fehler, die etwa durch die Analysenmethode bedingt sind, können natürlich nicht abgeschätzt werden. 2) Nämlich im Falle des $1/2 Ba(ClO_4)_2$: $R = 15.4$

$$Ar_0 = 168 \cdot 0.21 = 35.3; \quad R_s - Ar_0 < 20.$$

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, sind für die Konzentrationsgänge lediglich Fehler an Δn und Δd von Bedeutung; bei einer Ungenauigkeit von $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ an Δn beträgt nach (19) der Fehler für $C_v = 2$ bereits ~ 0.01 Einheiten der Äquivalentrefraktion; setzt man ferner nach C. 3 für $\nabla(\Delta d) = 2 \cdot 10^{-5}$, so ergibt sich für R nach (19) und (20) ein maximaler Gesamtfehler

$$\nabla R = \frac{10^2}{C_v} [6 \nabla(\Delta n) + 2 \nabla(\Delta d)] = \frac{2.2 \cdot 10^{-2}}{C_v}. \quad (22)$$

Bei der Abschätzung des Fehlers der Äquivalentdispersion, $\nabla(R_\lambda - R_D)$, muss beachtet werden, dass n_λ durch Differenzmessung gegen n_D (vgl. C. 4.) bestimmt wird. Die Differenz $n_\lambda - n_{0\lambda}$ erhält man demnach auf Grund der Bestimmung dreier Differenzen, da

$$n_\lambda - n_{0\lambda} = (n_D - n_{0D}) + (n_\lambda - n_D) - (n_{0\lambda} - n_{0D})$$

ist. Bei der Bildung der Fehlerdifferenzen

$$\nabla R_\lambda - \nabla R_D = \nabla(R_\lambda - R_D)$$

fallen nun sämtliche Fehler mit Ausnahme von $\nabla(n_\lambda - n_D)$ und $\nabla(n_{0\lambda} - n_{0D})$, also den Fehlern der Dispersionsmessung, fort. Setzt man für beide $3 \cdot 10^{-5}$, so erhält man aus (19) für den gesamten Fehler der Äquivalentdispersion

$$\nabla(R_\lambda - R_D) = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{C_v}. \quad (23)$$

Die hier angenommenen Fehler entsprechen, wie auch noch später gezeigt wird, dem maximalen Fehler der vorliegenden Messungen.

Für den Absolutwert der Refraktion sind ferner zu beachten: ein maximaler Fehler von ± 0.01 , der durch die Gehaltsbestimmung der Urlösung bedingt ist; ferner Fehler, die von Verunreinigung der gemessenen Substanzen, vom Absolutwerte von n_0 , sowie von Wägefehlern herrühren und nach dem Gesagten ebenfalls zusammen $< \pm 0.01$ sind; der Gesamtfehler am Absolutwert ist daher $< \pm 0.02$.

C. Die Ausführung der Messungen.

1. Die verwendeten Salze.

Bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet wurden die Salze: $NaCl$, Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $BaCl_2$, alles Garantiescheinpräparate von Kahlbaum, sowie $Al_2(SO_4)_3$ von Merck. Eine Prüfung auf Verunreinigung nach Abfiltrieren der zum Teil groben mechanischen Beimengungen der Kahlbaumschen Präparate fiel mit den normalen analy-

ischen Mitteln durchaus negativ aus. Die Salze $LiCl$ ¹⁾ und Li_2SO_4 ²⁾, die zu thermochemischen Untersuchungen im hiesigen Laboratorium hergestellt worden waren, lagen in reiner Form vor.

$Ba(ClO_4)_2$ wurde aus reiner Merckscher Perchlorsäure durch Neutralisation mit Bariumhydroxyd (Kahlbaum, Garantiescheinpräparat) hergestellt, der Säureüberschuss durch Bariumcarbonat entfernt.

Um $NaBr$ frei von fremden Alkalihalogeniden zu erhalten, wurde Mercksches $NaBrO_3$ mehrmals umkristallisiert und durch Glühen in $NaBr$ übergeführt.

$NaClO_4$ wurde aus dem käuflichen, ziemlich unreinen Kahlbaumchen Präparat durch wiederholtes Umkristallisieren gewonnen.

Um Aluminiumchlorid ($AlCl_3 \cdot 6 H_2O$) darzustellen, wurde als Ausgangsmaterial das reinste sublimierte $AlCl_3$ von Merck verwendet. Dieses Präparat enthält zwar etwa $1\frac{1}{2}\%$ Eisensalze, ist aber im Gegensatz zu den kristallwasserhaltigen Präparaten frei von Alkalien, deren Entfernung die grössten Schwierigkeiten bereitet. Das Rohprodukt wurde in Wasser gelöst und dreimal durch Sättigung der Lösung mit Salzsäuregas als $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ gefällt. Das Eisen war dann so weitgehend entfernt, dass nach Zusatz von Sulfoeyanat keine Rötung zu sehen war. Eine Entfernung der dem abgesaugten Salz sehr hartnäckig anhaftenden konzentrierten Salzsäure gelang durch mehrmaliges Aufschlemmen in wasserfreiem (mit Chlorcalcium getrocknetem) Äther und Absaugen an der Wasserstrahlpumpe. Reste von Salzsäure wurden aber offenbar trotz wochenlangem Stehen über Ätzkali im Vakuum hartnäckig festgehalten, da die Analyse einen Mehrgehalt von 1% Cl über den theoretischen Wert ergab. Die wässrige Lösung des Salzes wurde daher mit einem kleinen Überschuss von frisch gefälltem und durch Zentrifugieren gereinigtem Aluminiumhydroxyd neutralisiert. Der Vergleich von je drei Aluminium- und Chlorbestimmungen, die erst nach den refraktometrischen Messungen ausgeführt wurden, zeigte aber, dass in der Lösung ein Überschuss von Aluminium vorhanden war, und zwar 8 ± 2 mg $Al(OH)_3$ auf 1 g $AlCl_3$, obwohl ein Tyndalleffekt fehlte. Es muss also mit einer Verunreinigung bis 1% $Al(OH)_3$ gerechnet werden.

Es muss hier ferner festgestellt werden, wieweit sich die Änderung des Grades der Hydrolyse zwischen den äussersten gemessenen Konzentrationen ($C=1-6$) in den Refraktionswerten auswirkt.

1) E. LANGE und F. DÜRR, Z. physikal. Chem. 121, 361. 1926. 2) E. LANGE und E. SCHWARTZ, Z. physikal. Chem. 133, 129. 1928.

Der in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebene Höchstwert der ersten Hydrolysekonstanten von Aluminiumchlorid¹⁾ ($Al^{3+} + H_2O = Al(OH)^{++} + H^+$) beträgt

$$K = 5 \cdot 10^{-5} = \frac{[Al(OH)^{++}][H^+]}{[Al^{3+}]} = \frac{[Al(OH)^{++}]^2}{[Al^{3+}]}, \quad (24)$$

daher ist

$$[Al(OH)^{++}] \sim \sqrt{C_v \cdot K}. \quad (25)$$

Von Interesse für uns ist die pro Äquivalent entstehende hydrolytisch gespaltene Menge, also

$$\frac{[Al(OH)^{++}]}{C_v} \sim \sqrt{\frac{K}{C_v}}.$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Für} \quad C_g = C_v = 1 \text{ ist } \sqrt{\frac{K}{C_v}} = 7 \cdot 10^{-3}, \\ \text{für} \quad C_g = 7, C_v = 6 \text{ ist } \sqrt{\frac{K}{C_v}} = 3 \cdot 10^{-3}. \end{array} \right\} \quad (26)$$

Beim Übergang von der 1 norm. zur 6 norm. Lösung ist die Abnahme der Hydrolyse geringer als $\frac{1}{2}\%$ pro Mol.

Der durch die Hydrolyse bedingte Gang der Äquivalentrefraktion beläuft sich also nach Formel (5) und (26) maximal auf

$$\nabla R = \frac{1}{2} \cdot 44.4 \Delta r \cdot 10^{-2}, \quad (27)$$

wo Δr hier die Änderung bedeutet, welche die spezifischen Refraktionen der auf der linken Seite der Hydrolysegleichung stehenden Reaktionsteilnehmer durch die Hydrolyse erleiden. Den Vorgang der Hydrolyse, der für unseren Zweck durch die Gleichung



darzustellen ist, kann man sich derart vorstellen, dass ein in der Umgebung von Al^{3+} befindliches H_2O , welches daher von Al^{3+} bereits deformiert ist, in ein von Al^{3+} deformiertes $(OH)^-$ übergeht, und dass ferner ein weiteres freies H_2O -Molekül in OH_3^+ übergeht.

Da $r(H_2O) = 0.21$, $r(H_3O^+) = 0.16^2)$ ist, liefert der Vorgang $H_2O \rightarrow H_3O^+$ zu Δr einen Beitrag von -0.05 .

Die Refraktionsänderung bei der Bildung von $Al(OH)_{\text{gel}}^{2+}$ aus Al_{gel}^{3+} lässt sich folgendermassen abschätzen: Die starke Differenz

¹⁾ Nach H. G. DENHAM, J. Chem. Soc. London **93**, 55. 1908. Da es sich im obigen nur um eine grössenordnungsmässige Abschätzung handelt, wird das Ergebnis dieser Arbeit verwendet, ohne eine Korrektur auf Grund der Theorie der starken Elektrolyte vorzunehmen. ²⁾ Aus VIII., S. 364. Molrefraktion 3.11:19.

— 2.72¹⁾) zwischen den Molrefraktionen des Aluminiumions im gasförmigen und gelösten Zustande rührt von der verfestigenden Wirkung des Al^{3+} auf die umgebenden Wassermoleküle her und dürfte sich hauptsächlich auf die in der ersten Sphäre befindlichen, wohl 6 H_2O -Moleküle erstrecken, so dass der Effekt pro ein H_2O -Molekül etwa — 0.45 beträgt, für das von Al^{3+} deformierte H_2O -Molekül folgt daher $R = 3.71 - 0.45 = 3.26$, $r = 0.18$.

Ferner erleidet auch das OH^- durch das Al^{3+} eine Verminderung der Refraktion, von der man annehmen kann, dass sie zu dem Verfestigungseffekt eines H_2O durch Al^{3+} in gleichem Verhältnis steht, wie die Effekte der vermindernenden Wirkungen, welche ein H -Kern auf OH^- (5.10 — 3.71) und auf H_2O (3.71 — 3.11) ausübt, also — $\frac{0.45 \cdot 1.39}{0.60} = -1.05$ beträgt; für das von Al^{3+} beeinflusste $(OH)^-$ folgt daher $R = 5.10 - 1.05 = 4.05$, $r = 0.24$ gegenüber $r(H_2O)_{fl} = 0.18$. Δr ist daher $+0.06 - 0.05 = +0.01$, nach Formel $\nabla R = 0.002$, und daher zu vernachlässigen.

2. Herstellung der Lösungen.

Bei den Salzen $NaBr$, $NaCl$, $NaClO_4$ und $BaCl_2$ wurden die Lösungen durch Auflösen von festen, bei 300° getrockneten Salzen in gewogenen Mengen Wasser hergestellt. Da aber die Möglichkeit bestand, dass die relativ grossen Salzmenge noch Wasser zurückhalten, was analytisch nicht immer mit Sicherheit festgestellt werden kann, da ferner nicht alle Salze getrocknet werden konnten, wurde in allen anderen Fällen eine konzentrierteste Urlösung hergestellt, deren Gehalt f. d. h. die in 1 g Lösung enthaltene Salzmenge, wie bereits bei der Fehlerrechnung (B. I. 3., Tabelle 7) erwähnt worden ist, durch Eindampfen, elektrometrische Titration oder gewöhnliche gravimetrische Analyse bestimmt wurde.

Die Urlösungen wurden in einer luftdichten Standflasche mit Schliff aufbewahrt, aus der sie unter Anwendung von Druck entnommen werden konnten²⁾. Die Verdünnung wurde in der Art vorgenommen, dass aus geeigneten Wägebüretten²⁾ Lösung in ein Schliffkölbchen abgewogen wurde, das man dann bis zu einem berechneten Gewicht mit Wasser auffüllte. Die Wägungen wurden mit einem geeichten Gewichtssatz auf einer analytischen Wage ausgeführt, die eine

¹⁾ VII., Tabelle 11.

²⁾ E. LANGE und E. SCHWARTZ, Z. Elektrochem. **32**, 240. 1926.

Ablesungsgenauigkeit von 0.05 mg besass. Die Konzentrationen werden durchweg als $C_g = \text{Äquiv.}/1000 \text{ g } H_2O$ angegeben. Über den Einfluss der Wägungsfehler auf das Resultat ist bereits in B. II. 2. berichtet worden.

3. Die Dichtemessungen

wurden in einem Thermostaten mit elektrischer Heizung ausgeführt, dessen Schwankungen $1/200^\circ$ nicht überschritten. Die Versuchstemperatur war mit Ausnahme der Bestimmung von $NaBr$ und $(NH_4)_2SO_4$



Fig. 1.

25.00°, in den zwei genannten Fällen 27.00°. Zu den Dichtemessungen selber wurden die von J. JOHNSTON und L. H. ADAMS¹⁾ angegebenen Pyknometer von nebenstehender Form benutzt. Ihr grosser Vorzug vor den übrigen Pyknometern besteht in der Leichtigkeit des Füllens, Säuberns und Trocknens bei mindestens gleicher Genauigkeit. Zum Füllen wurde die Lösung in eine gewöhnliche Pipette aufgesaugt, deren Spitze dann in einen Kapillartrichter (Fig. 1 a) eingesetzt wurde. Das Pyknometer wird so weit aufgefüllt, dass im Thermostaten eben ein Tropfen überquillt; nach beendetem Temperatenausgleich wird noch im Thermostaten der überquellende Tropfen mit dem aufgeschliffenen Deckel abgestrichen und die

Schlifffränder sorgfältig getrocknet, da beim Herausnehmen der entstehende Unterdruck, der zugleich den Verschluss bewirkt, etwa vorhandene Feuchtigkeit wieder zurücksaugen würde. Bei der Wägung wurde stets ein Gegengewicht verwendet, das den gleichen Manipulationen wie das Pyknometer unterworfen wurde. Die Pyknometer zeigten nach $1/4$ Stunde konstantes Gewicht, welches sich im Laufe der nächsten $1/2$ Stunde nicht mehr änderte. Die Bläschenentwicklung, welche beim Stehen der Pyknometer im Thermostaten einsetzt und die Genauigkeit der Messungen sehr beeinträchtigt, liess sich durch sorgfältiges Auskochen des zur Lösung verwendeten Wassers vermeiden, ferner auch dadurch, dass das Pyknometer vor der Benutzung $1/2$ Stunde lang im Vakuumexsiccator stehen gelassen wurde.

Zur Beurteilung der Genauigkeit sind im folgenden die Dichten von sechs Lösungen angeführt, die vom Verfasser und Herrn W. GEFFCKEN mit zwei verschiedenen Pyknometern gemessen wurden.

¹⁾ J. JOHNSTON und L. H. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. 34, 563. 1912.

$$Al_2(SO_4)_3.$$

C_g ¹⁾	d_1	d_2
2.0 ²⁾	1.10648	1.10646
2.0 ²⁾	1.10653	1.10653
2.7	1.14174	1.14174
4.0	1.20616	1.20616
4.9	1.24789	1.24789
6.6	1.32221	1.32218

Die maximale Differenz zweier Parallelwerte ist kleiner als $0.03^\circ/_{00}$, im Intervall $C_g=1-5$ kleiner als $0.02^\circ/_{00}$ ³⁾.

Mit Ausnahme der ungenaueren Messung von Natriumbromid, die eine der ersten war, gilt auch für alle übrigen stets doppelt ausgeführten Dichtebestimmungen:

$$C_g = 1 - 5; \quad \frac{\nabla d}{d} \leq 2 \cdot 10^{-5}, \quad C_g > 5; \quad \frac{\nabla d}{d} \leq 3 \cdot 10^{-5}.$$

Der in der Fehlerrechnung verwendete Wert von $\nabla d \sim \pm 2 \cdot 10^{-5}$ stellt daher für $C_g=1-5$ die obere Grenze dar.

4. Die Messung des Brechungsindex.

Der Brechungsindex wurde im grossen PULFRICH'schen Refraktometer (Neukonstruktion Modell Zeiss) gemessen, im allgemeinen bei 25.00° , mit Ausnahme der schon erwähnten beiden Messungen von $NaBr$ und $(NH_4)_2SO_4$, die bei 27.00° erfolgten.

Die Heizung des Prismas und der zu messenden Flüssigkeit liess sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen: In wärmeisolierter Zuleitung wurde ein rascher Wasserstrom aus dem Thermostaten durch das Refraktometer gepumpt, wobei ein geeichtes Thermometer mit $1/5^\circ$ Teilung, das im Heizer des Refraktometers angebracht war, gewöhnlich keine merkbare Abweichung von der Thermostaten temperatur erkennen liess; an besonders kalten Tagen wurde der Thermostat zum Ausgleich einer kleinen Temperaturdifferenz auf 25.05° gestellt.

Als idealer Kitt zur Befestigung des kleinen Troges erwies sich das Picein, das selbst so aggressiven Substanzen, wie der konzentrierten Schwefelsäure oder der Chromschwefelsäure, lange standhält. Um das Verdunsten der Lösung zu verhindern, wurde der Filzüberzug, der von der Fabrik an dem als Abschluss des Troges dienenden Metall-

¹⁾ Die genauen Konzentrationsangaben vgl. Tabelle 8. ²⁾ Vgl. Tabelle 8, 8; die beiden Lösungen sind von etwas verschiedener Konzentration. ³⁾ Bei den konzentrierten Lösungen waren durchweg etwas grössere Schwankungen zu beobachten wie bei den verdünnten.

plättchen angebracht ist, durch einen hermetisch schliessenden Gummiring ersetzt; unter diesen Umständen änderte eine Lösung während 20 Minuten ihren Brechungsindex nicht merklich.

Zur Bestimmung des Grenzwinkels wurde lediglich die in $1/10$ Minuten geteilte Trommel und nicht der Nonius verwendet, da dieser sich als ungenauer erwies; die Bestimmung erfolgte durch Differenzablesung der zum Grenzwinkel und dem benachbarten halb- oder ganzgradigen Winkel gehörigen Trommelwerte. Die Ablesungen der Grenzlinie unterschieden sich maximal um 0.1 Minuten; die Ablesungen der ganzen und halben Gradstriche schwankten hingegen wegen der relativ groben und undeutlichen Teilung¹⁾ maximal innerhalb 0.3 Minuten. Zur Berechnung von n wurde der Mittelwert zahlreicher Ablesungen verwendet, der den extremen Schwankungen entsprechend mit einer Unsicherheit von ± 0.2 Minuten behaftet ist, was einen Fehler von $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ am Brechungsindex zur Folge hat. Die Dispersionen $n_\lambda - n_D$ wurden stets durch Differenzmessungen gegen n_D mit einer Genauigkeit von ± 0.2 Minuten²⁾ bestimmt, mit Ausnahme der Dispersion $n_\gamma - n_D$, deren Ablesungsfehler wegen der lichtschwachen γ -Linie des Wasserstoffs bis zu ± 1 Minute betragen kann.

Der Betrag des Fehlers am Absolutwerte des Brechungsindex ist relativ gross; er setzt sich zusammen aus einem allen Ablesungen anhaftenden Apparatfehler, den Zeiss zu $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ angibt³⁾; ferner aus den beiden Ablesefehlern des Grenzwinkels und der Nullpunktkorrektur; eine viel genauere Absolutbestimmung eines Brechungsindex als auf ± 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ dürfte daher mit dem PULFRICHschen Refraktometer unmöglich sein. Ganz anders verhält es sich mit der Differenz $\Delta n = n - n_0$, die für die Refraktion eines gelösten Stoffes allein massgebend ist. Hier fallen alle Fehler bis auf die Ablesefehler fort⁴⁾, die nach dem Gesagten $2 \cdot 0.2$ Minuten betragen $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Einheiten des Brechungsindex, wie schon vorher in der Fehlerrechnung angenommen worden ist.

1) Bei späteren Messungen wurden hier Verbesserungen verwendet, die in der folgenden Arbeit mit W. GEFFCKEN angegeben sind. 2) In ganz vereinzelt Fällen muss, wie aus den etwas stärkeren Schwankungen der Äquivalentdispersionswerte hervorgeht, der angegebene Ablesefehler der Dispersionen $n_\alpha - n_D$ und $n_\beta - n_D \pm 0.03$ betragen haben; dies ist darauf zurückzuführen, dass die scharfe Einstellung der Grenzlinie, die lediglich eine Sache der persönlichen Geschicklichkeit ist, ausnahmsweise nicht ganz gelingt; mit der Intensität der Grenzlinie sinkt natürlich auch die Ablesungsgenauigkeit. 3) Mess. Nr. 188. 4) Natürlich unter der Voraussetzung, dass n und n_0 mit demselben Instrument gemessen wurden, was hier auch immer geschah; die Werte von n_0 in Tabelle 8 stammen von eigenen Messungen.

C_g	d_4^{25}	n_D^{25}	$10^5 \times \overbrace{n_D - n_c}^{n_D - n_c} \overbrace{n_D - n_D}^{n_D - n_D} \overbrace{n_D - n_D}^{n_D - n_D}$				R_D	$\frac{\int R_D}{\int C_g}$	$(R_D - R_c)$	$(R_i - R_D)$	$(R_i - R_D)$
1. LiCl. ($A = 42.40$).											
0	0.99707	1.33253	181	414	748	(8.76)					
0.099767	0.99951	1.33344	184	415	757	8.8			(0.07)	0.16	(0.30)
0.49558	1.00096	1.33694	189	423	773	8.78		(- 0.017)			
1.00109	1.02057	1.34122	194	437	794	8.76					
2.00425	1.04211	1.34913	201	458	834	8.726			0.072	0.155	0.30
3.00131	1.06211	1.35646	207	482	870	8.707		- 0.019	0.066	0.164	0.30
4.00274	1.08090	1.36335	216	497	907	8.693		- 0.014	0.057	0.155	0.29
5.00400	1.09843	1.36979	226	517	936	8.671		- 0.022	0.058	0.169	0.30
8.96790	1.16166	1.39241	258	576	—	8.604		- 0.017	0.063	0.161	—
2. $\frac{1}{2}$ BaCl ₂ . ($A = \frac{1}{2} \cdot 208.29$).											
0	0.99707	1.33253	181	414	748	(11.24)					
0.499770	1.01192	1.34003	187	427	775	11.25		—	(0.07)	(0.17)	(0.33)
0.998700	1.08551	1.34717	193	442	805	11.22		—	0.07	0.16	0.33
2.00158	1.16960	1.36082	—	—	—	11.22		—	0.07	0.17	0.35
2.93400	1.24404	1.37259	216	494	900	11.19		—	0.07	0.17	0.32
3. $\frac{1}{3}$ AlCl ₃ . ($A = \frac{1}{3} \cdot 133.35$).											
0	0.99707	1.33254	181	414	748	(8.21)					
0.99692	1.03524	1.34488	196	440	793	8.17		(- 0.04)	(0.07)	(0.14)	(0.26)
2.00956	1.07138	1.35649	209	464	838	8.158		- 0.012	0.080	0.136	0.26
3.85492	1.13340	1.37629	229	515	929	8.111		- 0.025	0.069	0.148	0.27
5.98371	1.19965	1.39719	241	562	1018	8.054		- 0.026	0.068	0.143	0.26
7.60341	1.24715	1.41193	265	598	1078	8.005		- 0.030	0.064	0.141	0.27

1) Der Absolutwert der Konzentration ist infolge der Unsicherheiten, mit denen der Wert des Molekulargewichts und die Analyse behaftet sind, nur auf einige Promille genau; die Angabe der Konzentration auf 5 Dezimalen bezieht sich, einem allgemeinen Gebrauche folgend, lediglich auf die Genauigkeit der relativen Verdünnung.

Tabelle 8 (Fortsetzung).

C_g	d_D^{25}	n_D^{25}	$10^5 \times$			R_D	$\frac{\Delta R_D}{\Delta C_g}$	$(R_D - R_c)$	$(R_g - R_D)$	$(R_g - R_D)$
			$n_D - n_c$	$n_g - n_D$	$n_g - n_D$					
8. $1/6 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$. ($A = 1/6 \cdot 342.15$).										
0	0.99707	1.33254	181	414	748	(6.57)	(+ 0.005)	(0.03)	(0.05)	(0.09)
2.00240	1.10647	1.35456	—	—	—	6.579	—	—	—	—
2.00304	1.10653	1.35458	195	438	783	6.582	— 0.013	0.033	0.054	0.08
2.68776	1.14174	1.36141	200	—	802	6.573	— 0.032	0.032	—	0.10
4.00062	1.20616	1.37361	208	459	822	6.568	— 0.004	0.033	0.057	0.09
4.89644	1.24789	1.38134	—	—	—	6.567	— 0.001	—	—	—
6.61722	1.32220	1.39455	—	476	849	6.566	— 0.001	—	0.051	0.08
9. NaClO_4 . ($A = 122.46$).										
0	0.99107	1.33253	181	414	748	(13.44)	(+ 0.01)	(0.04)	(0.10)	(0.18)
1.00020	1.07133	1.33978	181	414	748	13.45	—	0.04	0.10	0.17
2.00248	1.13820	1.34597	180	415	752	13.454	+ 0.010	0.037	0.098	0.18
2.77662	1.18532	1.35032	181	—	749	13.462	+ 0.013	0.041	—	0.18
4.00094	1.25270	1.35613	178	415	753	13.478	+ 0.011	0.035	0.099	0.18
5.00370	1.30254	1.36040	181	416	759	13.489	+ 0.011	0.042	0.100	0.20
6.00284	1.34810	1.36422	181	412	740	13.495	+ 0.006	0.043	0.094	0.19
7.00352	1.39011	1.36772	181	413	758	13.502	+ 0.007	0.044	0.099	0.19
10. $1/2 \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$. ($A = 1/2 \cdot 336.32$).										
0	0.99707	1.33253	181	414	748	(15.44)	(0.00)	(0.05)	(0.11)	(0.20)
1.00030	1.11970	1.34480	184	419	755	15.44	+ 0.02	—	—	—
1.83489	1.21343	1.35895	188	422	766	15.458	+ 0.010	0.056	0.101	0.20
3.99728	1.24481	1.37382	188	433	782	15.477	+ 0.010	0.046	0.111	0.20
5.99545	1.58745	1.38863	191	438	796	15.496	+ 0.010	0.045	0.108	0.20
7.99972	1.72585	1.40100	194	445	807	15.515	+ 0.010	0.040	0.114	0.21
9.10521	1.79367	1.40710	194	449	814	15.531	+ 0.015	0.048	0.114	0.21

Tabelle 9. Äquivalentrefraktion R_0 für unendliche Verdünnung (D -Linie).

$LiCl$	8.76	$\frac{1}{2} Li_2SO_4$	7.08
$\frac{1}{2} BaCl_2$	11.24	$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	7.62
$\frac{1}{3} AlCl_3$	8.22	$\frac{1}{2} (NH_4)_2SO_4$	11.70
$NaBr$	12.91	$\frac{1}{6} Al_2(SO_4)_3$	6.58
		$NaClO_4$	13.44
		$\frac{1}{2} Ba(ClO_4)_2$	15.44

E. Diskussion der Resultate.

Die Tabelle 8 sowie die Fig. 2 und 3 zeigen, dass die Refraktion aller untersuchten Substanzen in stärkerem oder schwächerem Masse von der Konzentration abhängig ist. Nur bei Na_2SO_4 , das wegen seiner Schwerlöslichkeit in dem kleinen Konzentrationsintervall $C_g = 1-2$ untersucht wurde,

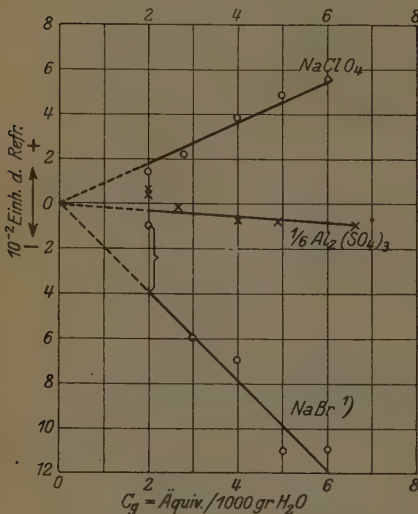


Fig. 2.

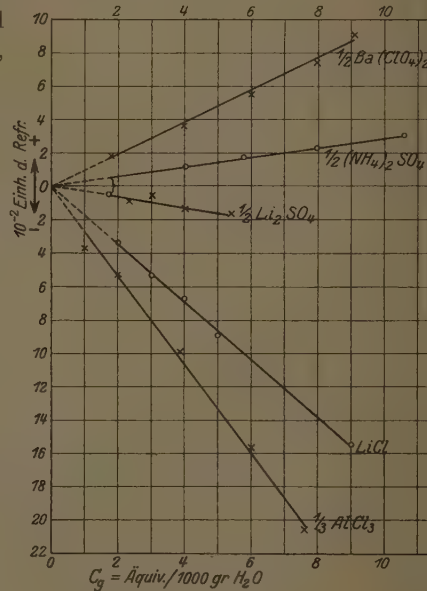


Fig. 3.

und bei dem nach Analogie zu anderen Sulfaten ein etwaiger Gang sehr schwach sein dürfte (vgl. III.), liessen sich keine, die Versuchsfehler mit Sicherheit übersteigende Änderungen feststellen.

¹⁾ Als erste Messung zeigt die $NaBr$ -Kurve grössere Streuungen als die späteren.

Aus den Werten $\frac{\Delta R}{\Delta C_g}$ sowie aus den Figuren ist weiterhin ersichtlich, dass die Abhängigkeit der Refraktion von der Konzentration in dem untersuchten Konzentrationsgebiet (in den meisten Fällen oberhalb $C=2$) innerhalb der Versuchsfehler linear ist.

Im Konzentrationsgebiet unterhalb $C_g=2$ sind die mit den oben beschriebenen Methoden ausgeführten Messungen zur Beurteilung von Gängen nicht genau genug, da nach Formel (22) die zu erwartenden Messfehler bei $C_g=2$ bereits $1 \cdot 10^{-2}$ Einheiten der Refraktion betragen und von da an bei noch kleineren Konzentrationen wegen der um-

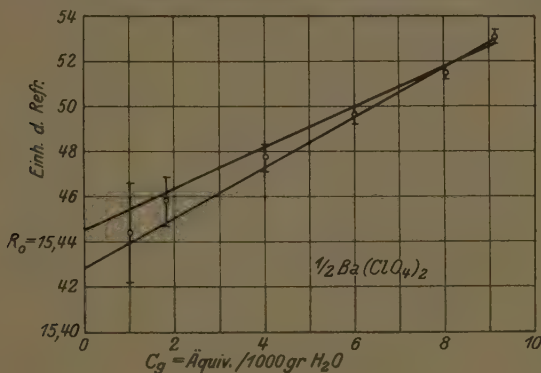


Fig. 4.

gekehrten Proportionalität zu C stark anwachsen. Um zu den theoretisch interessanten Werten der Refraktion bei unendlicher Verdünnung zu gelangen, wurde angenommen, dass der lineare Verlauf auch für das Gebiet zwischen $C=0-2$ gilt. Man kann dann, wie Fig. 4 am Beispiel des $Ba(ClO_4)_2$, sowie Fig. 5a und 5b¹⁾ für $AlCl_3$ zeigt, in der Weise auf R_0 extrapolieren, dass man für jeden Punkt einer Messreihe das zugehörige, aus Formel (22) sich ergebende Fehlerintervall einzeichnet und die beiden eben noch innerhalb der Intervalle verlaufenden extremen Geraden zieht; die Abweichung zwischen den mit Hilfe dieser Geraden für R_0 sich ergebenden beiden extremen Extrapolationswerte beträgt höchstens 0.02, so dass der Mittelwert, der in den Tabellen als R_0 angegeben ist, unter der genannten Voraussetzung mit einer Unsicherheit von 0.01 behaftet ist.

¹⁾ In Fig. 5b ist als Abszisse C_v aufgetragen, um die Gleichwertigkeit von C_g und C_v für die Extrapolation auf R_0 zu zeigen.

Beachtet man, dass der Wert von R_0 auch noch durch die konzentrationsunabhängige, von Verunreinigungen und Analysenfehlern herführende und nach B. II. 2. etwa ± 0.02 betragende, gleichbleibende Unsicherheit der Werte der gesamten Messreihe beeinflusst wird, so ergibt sich für R_0 , unter der Voraussetzung der Zulässigkeit der linearen Extrapolation, eine maximale Unsicherheit von ± 0.03 Einheiten der Refraktion.

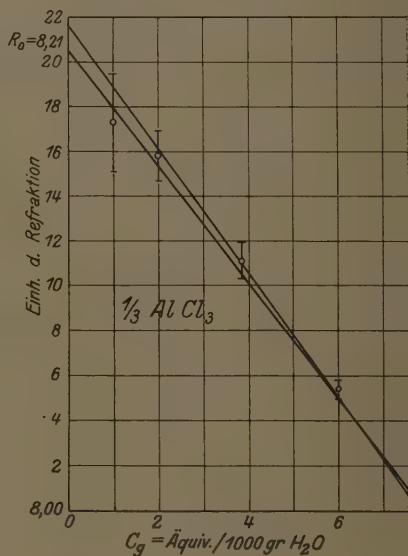
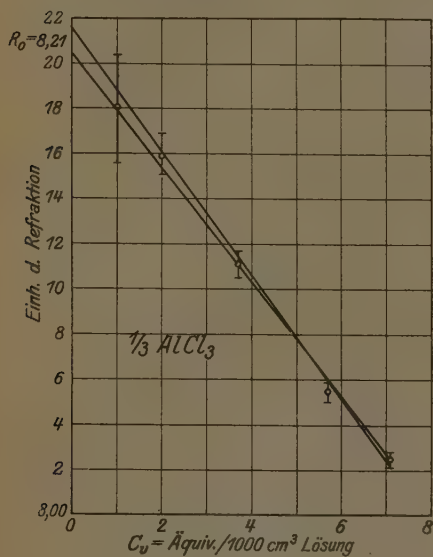


Fig. 5.

Da bei unendlicher Verdünnung die Refraktion der Elektrolyte sich streng additiv aus den Refraktionswerten für gelöste Ionen zusammensetzen sollte¹⁾, dürften die Abweichungen der aus den R_0 -Werten von je vier Salzen der Tabelle 9 berechneten Differenzen der

¹⁾ Die ausgedehnten Messungen von A. HEYDWEILLER (Physikal. Ztschr. **26**, 526, 1926) bestätigen diese Erwartung in erster Annäherung. Die aus den Werten von R_0 berechneten Differenzen zweier Ionenrefraktionen zeigen aber nicht unerhebliche Schwankungen. So liegen die Werte von $R_{\text{Na}^+} - R_{\text{Li}^+}$ für 11 Anionen (Tabelle 7) zwischen 0.40 und 0.61, im Mittel ergibt sich 0.535 ± 0.06 (mittlere Abweichung vom Mittel). Aus den obigen Werten (Tabelle 9) und dem von W. GEFFCKEN (V., Tabelle 1) für LiClO_4 folgt für $R_{\text{Na}^+} - R_{\text{Li}^+}$ 0.51, 0.53, 0.50, im Mittel 0.53 ± 0.01 .

Ionenrefraktionen maximal $4 \cdot 0.03 = 0.12$ betragen (wahrscheinlichste Differenz $\pm \sqrt{4 \cdot 9 \cdot 10^{-4}} = \pm 0.06$).

Tabelle 10. Differenzen der Ionenrefraktionen (*D*-Linie).

	<i>Li</i>	<i>Na</i> ¹⁾	<i>Al</i>		<i>Na</i> ¹⁾	<i>Ba</i>
<i>Cl</i>	8.76	9.27	8.22	<i>ClO₄</i>	13.44	15.44
$\frac{1}{2} SO_4$	7.08	7.62	6.58	<i>Cl</i>	9.27	11.24
$R_{Cl^-} - R_{\frac{1}{2}SO_4^{2-}}$	1.68	1.65	1.64	$R_{ClO_4^-} - R_{Cl^-}$	4.17	4.20

Wie ersichtlich, beträgt die grösste Abweichung dieser Differenzwerte 0.04, so dass pro Salz der Fehler im Durchschnitt unter 0.01 Einheiten liegt und somit wesentlich geringer ist, als die maximal zu ± 0.03 geschätzte Unsicherheit von R_0 .

Diese Übereinstimmung scheint den Versuch einer linearen Extrapolation zu rechtfertigen, um so mehr, als die zur Extrapolation benutzten Gänge teils positiv, teils negativ sind.

Da die Äquivalentdispersionen für ein bestimmtes Salz keinen Konzentrationsgang zeigen, sondern nur Schwankungen, die innerhalb der Versuchsfehler liegen, was einen parallelen Verlauf der Kurven R_λ und R_D bedeutet, wurde für $R_\lambda - R_D$ bei unendlicher Verdünnung das Mittel der für verschiedene Konzentrationen gefundenen experimentellen Werte angegeben; sie sind in der Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11. Äquivalentdispersionen für unendliche Verdünnung.

	$R_D - R_\alpha$	$R_\beta - R_D$	$R_\gamma - R_D$
<i>LiCl</i>	0.07	0.16	0.30
$\frac{1}{2} BaCl_2$	0.07	0.17	0.33
$\frac{1}{3} AlCl_3$	0.07	0.14	0.26
$\frac{1}{2} Li_2SO_4$	0.03	0.06	0.09
$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	0.03	0.06	0.09
$\frac{1}{2} (NH_4)_2SO_4$	0.05	0.12	0.21
$\frac{1}{6} Al_2(SO_4)_3$	0.03	0.05	0.09
<i>NaClO₄</i>	0.04	0.10	0.18
$\frac{1}{2} Ba(ClO_4)_2$	0.05	0.11	0.20

¹⁾ Der Wert von R_0 für *NaCl* = 9.27 ist einer eigenen, in der Tabelle 8 nicht angegebenen Messreihe entnommen. Er stimmt ganz mit dem von W. GEFFCKEN erhaltenen Wert überein, dessen Messungen demnächst veröffentlicht werden.

Auf Grund der vorliegenden Daten¹⁾ können die Konzentrationsgänge verschiedener Elektrolyte innerhalb gleicher Konzentrationsintervalle verglichen werden, was für die theoretische Diskussion der Resultate von Wichtigkeit ist²⁾.

Tabelle 12. $\Delta R = (R_5 - R_0)$.

$\frac{1}{2} Ba(ClO_4)_2$ + 0.05	$NaClO_4$ + 0.04	$\frac{1}{2} (NH_4)_2SO_4$ + 0.015	$\frac{1}{6} Al_2(SO_4)_3$ - 0.01
$\frac{1}{2} Li_2SO_4$ - 0.01	$NaBr$ - 0.08	$LiCl$ - 0.09	$\frac{1}{3} AlCl_3$ - 0.13

F. Zusammenfassung.

1. Es wird der Einfluss verschiedener Fehlerquellen auf die Bestimmung der Äquivalentrefraktion eines gelösten Stoffes diskutiert. Die Genauigkeit dieser Refraktionswerte ist in erster Linie beeinträchtigt durch Fehler in der Bestimmung der Differenzen $\Delta d = d_{\text{Lösung}} - d_{\text{Lösungsmittel}}$ und $\Delta n = n_{\text{Lösung}} - n_{\text{Lösungsmittel}}$ und der Konzentration der Lösung, sowie durch Verunreinigungen der untersuchten Substanz.

Sowohl Verunreinigungen als auch die Unsicherheit in der Gehaltsbestimmung (falls man von einer analysierten Urlösung ausgeht und diese durch das praktisch fehlerfreie Auswiegen verdünnt) bedingen einen Fehler am Absolutwerte der Refraktion, der für alle Konzentrationen gleich ist und somit den Konzentrationsgang der Refraktion nicht beeinflusst. Bei dem Reinheitsgrad der verwendeten Salze und der erreichten Genauigkeit der Gehaltsbestimmungen ist, wenn $V(\Delta d) < \pm 0.00002$ und $V(\Delta n) < \pm 0.00003$, $V R < \frac{0.022}{C_v}$.

2. Es wird die Refraktion von $LiCl$, $BaCl_2$, $AlCl_3$, $NaBr$, Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaClO_4$ und $Ba(ClO_4)_2$ im Konzentrationsgebiet im allgemeinen oberhalb $C_g = 2$ bis zur Sättigung bei 25° bestimmt.

3. Die Refraktion der untersuchten Salze erweist sich in diesem Konzentrationsgebiet durchweg als von der Konzentration abhängig; und zwar nimmt die Refraktion bei steigender Konzentration in einem von Salz zu Salz verschieden starken Masse angenähert proportional der Konzentration ab oder zu. Da die gemessene Stärke der Konzen-

¹⁾ Vgl. Fig. 2 und 3.

²⁾ Vgl. die Zusammenfassung.

trationsgänge für die allermeisten Salze weniger als ± 0.03 bei Zunahme der Konzentration um ein Äquivalent pro 1000 g H_2O beträgt, andererseits der Einfluss der Messfehler bei der erreichten Genauigkeit für $C_g = 2$ sich bereits in der 2. Dezimale der Refraktion bemerkbar macht, wurden die Messungen meistens nur für Konzentrationen oberhalb $C_g = 2$ ausgeführt.

4. Die Refraktion R_0 der gelösten Salze bei unendlicher Verdünnung wurde durch lineare Extrapolation gewonnen, wobei die Unsicherheit der Extrapolation unter Voraussetzung eines linearen Verlaufs von R auch im Gebiet $C_g = 0-2$ unterhalb ± 0.01 liegt und der Gesamtfehler von R_0 nach den gemachten Angaben maximal ± 0.03 Einheiten der Refraktion beträgt. Die Abweichungen der so erhaltenen R_0 -Werte von der bei unendlicher Verdünnung zu erwartenden strengen Additivität der Refraktion von gelösten Elektrolyten betragen durchschnittlich ± 0.01 pro Salz und liegen somit ganz innerhalb der Versuchsfehler. Die Äquivalentdispersionen erwiesen sich innerhalb der Versuchsfehler als konzentrationsunabhängig.

5. Wegen der theoretischen Deutung der Resultate dieser Messungen wird auf die eingangs zitierten Mitteilungen III, V, VII, VIII der „Refraktometrischen Untersuchungen“ von K. FAJANS und seinen Mitarbeitern verwiesen. Hier genüge der Hinweis, dass die Konzentrationsgänge in bezug auf das Vorzeichen und die relative Stärke eine weitgehende Analogie zu den refraktometrischen Effekten der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen in Kristallen und Molekülen aufweisen und dass sie sich zwanglos und widerspruchsfrei deuten lassen auf Grund der Annahme einer mit steigender Konzentration der Elektrolysen in zunehmendem Masse erfolgenden Bildung von solchen Kombinationen entgegengesetzt geladener Ionen, die ohne Zwischenschaltung von Wassermolekülen in direktem Kontakt miteinander stehen, also undissoziierte Anteile bilden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. FAJANS, gestatte ich mir für die Anregung zu dieser Arbeit und seine dauernde freundliche Unterstützung an dieser Stelle herzlichst zu danken.

München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
Oktober 1928.

Über einige Verbesserungen der Methodik von Refraktionsmessungen an Lösungen.

Von

W. Geffcken und H. Kohner¹⁾.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 11. 28.)

Um die Bequemlichkeit und Genauigkeit von Refraktionsmessungen zu vergrößern, wurden einige Verbesserungen an der Methodik der Messungen von Brechungsindex und Dichte vorgenommen. Das PULFRICHSche Refraktometer wurde mit einem genaueren Teilkreise, sowie einem Ablesungsmikroskop versehen, als Beleuchtung eine Heliumröhre verwendet. Der Refraktometertrog wurde so abgeändert, dass sowohl kontinuierliches Wechseln der Messproben unter Ausschluss von Verdunstung, als auch das Arbeiten mit aggressiven bzw. luftempfindlichen Substanzen ermöglicht wurde. Ebenso wurden beim Einfüllen von Lösung in die Pyknometer besondere Vorkehrungen zur Vermeidung der Verdunstung getroffen; zur Dichtemessung von Flüssigkeiten mit konkaven Menisken gelangte eine neue Pyknometerart zur Verwendung. Es wird ferner der Einfluss von Temperaturfehlern auf die Refraktion diskutiert. Zum Schlusse werden eigene Messungen mit solchen anderer Autoren verglichen, woraus die erreichte höhere Genauigkeit zu ersehen ist.

Die Genauigkeit der Refraktionsmessungen, die in der voranstehenden Arbeit von H. KOHNER²⁾ beschrieben wurden, reichte zwar aus, um bei den allermeisten der untersuchten Elektrolyte die Abhängigkeit der Refraktion von der Konzentration festzustellen, sie hing aber stark von der Sorgfalt und Übung des Messenden ab. Besonders in dem Umstande, dass die Erreichung einer genügenden Messgenauigkeit bei der bisherigen Ausführung des bei den allermeisten Messungen verwandten PULFRICHSchen Refraktometers nur durch Aufwendung ganz besonderer Mühe möglich war, dürfte wahrscheinlich die Erklärung für die Tatsache zu suchen sein, dass die Genauigkeit der Messungen sämtlicher früherer Autoren hinter der in IX erreichten zurückblieb,

Wir sind daher bestrebt gewesen, die hauptsächlichsten Schwierigkeiten, mit welchen genaue Refraktionsmessungen bisher verbunden

¹⁾ X. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen“ von K. FAJANS und Mitarbeitern. ²⁾ H. KOHNER, Z. physikal. Chem. B. 1, 427. 1928 im folgenden zitiert als IX; wegen weiterer Literaturangaben vgl. Z. physikal. Chem. B 1, 427. 1928.

waren, weitgehend auszuschalten und die in der Arbeit von H. KOHNER erreichte Genauigkeit der Messungen womöglich noch zu erhöhen. Doch wurde auf die Bequemlichkeit der Arbeitsmethoden das grössere Gewicht gelegt, um auch Ungeübten die Ausführung von Refraktionsmessungen der in der vorliegenden Arbeit erreichten Genauigkeit ohne besondere Schwierigkeiten zu ermöglichen.

1. Bestimmung des Brechungsindex.

Der Teilkreis des PULFRICH'schen Refraktometers wurde mit einer neuen, bedeutend feineren Teilung versehen. Die Ableslupe wurde durch ein unbeweglich aufmontiertes Einstellmikroskop mit Doppelfaden ersetzt. Die Teilung war in je $\frac{1}{2}^\circ$ ausgeführt. Auf einen Nonius wurde verzichtet¹⁾. Die Reproduzierbarkeit der Einstellung eines Teilstrichs im Doppelfaden betrug $\pm 1/40'$, was eine Verringerung des früheren Fehlers auf den sechsten Teil bedeutet²⁾.

Statt des Natriumlichts wurde eine Heliumröhre³⁾ verwendet, deren gelbe Linie $\lambda = 587 \mu\mu$ eine bedeutend stärkere Grenzlinie liefert. Die Ablesefehler der Grenzlinie betragen $\pm 1/20'$. Der gesamte maximale Ablesefehler $\nabla^4)$ beträgt daher für Δn

$$2 \cdot \frac{3}{40}' = \frac{3}{20}' \sim 1.2 \cdot 10^{-5} = \nabla \Delta n_{\max}. \quad (1)$$

Diese Genauigkeit der Bestimmung von Δn wird jedoch nur dann erzielt, wenn die Brechungsindices von Lösung und Wasser unmittelbar nacheinander gemessen werden, da die Nullpunktskorrektur des Apparats sich kontinuierlich änderte. Im Laufe von 3 Monaten wurde eine Änderung der Nullpunktskorrektur von $1.5'$ beobachtet. Bei zeitlich auseinanderliegenden Messungen von n und von n_0 wurde daher nach jeder Messung der Nullpunkt unter Vermeidung jeglicher Erschütterung und Verrückung des Prismas nachgemessen. Der Ablesefehler der Fadenkreuzspiegelung betrug $\pm 1/40'$, also zusammen mit dem Fehler der Teilkreisablesung $\pm 1/20'$. Der maximale Ablesefehler von Δn betrug daher im Falle der Nullpunktsablesung:

1) Vgl. IX. 2) Die Neuteilung des Teilkreises wurde an einem Instrument durch die Firma Zeiss, an einem zweiten in besonders präziser Ausführung durch die Firma Ertel, München, vorgenommen. Diese Firma besorgte in gleich vorzüglicher Weise die Anbringung der Ablesemikroskope an beiden Apparaten. 3) Wie in einer späteren Arbeit noch genauer gezeigt werden soll, beträgt der Unterschied zwischen R_D ($\lambda = 589$) und R_H ($\lambda = 587$) nur 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$. 4) Wegen der Bezeichnungen vgl. IX.

$$\left. \begin{aligned} 2 \cdot (1/20' + 3/40') &= 5/20' \sim \pm 2.0 \cdot 10^{-5} = \nabla \Delta n_{\max} \\ &\pm 0.75 \cdot 10^{-5} = \nabla \Delta n_{\text{wahrscheinl.}} \end{aligned} \right\} (2)$$

Um das Nachfüllen der Flüssigkeitsproben in den Refraktometertrog kontinuierlich zu gestalten, ferner auch um ein bequemes Arbeiten mit aggressiven oder luftempfindlichen Substanzen zu ermöglichen, wurde der Trog in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise

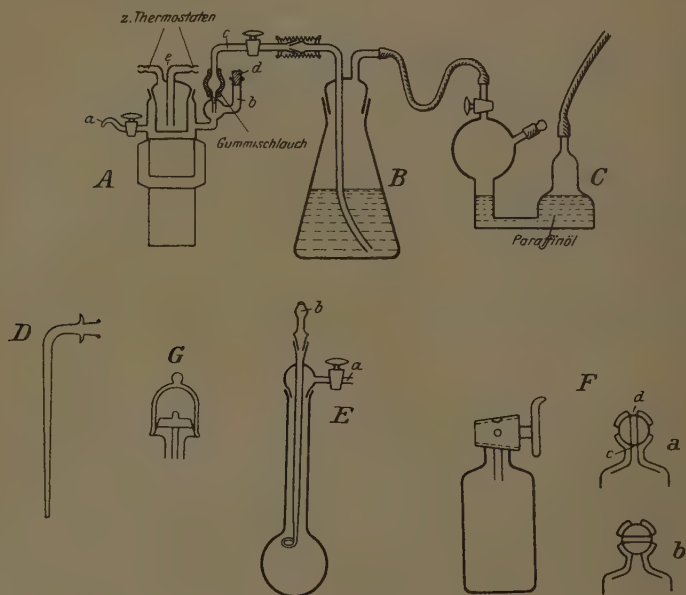


Fig. 1.

gestaltet. Aus einem Vorratsgefäß *B* wird die Flüssigkeit in den Trog gedrückt und fließt durch den Hahn *a* ab. Auf diese Weise ist ein mehrfaches Wechseln der zu untersuchenden Flüssigkeit in kurzer Zeit möglich und es werden Fehler ausgeschaltet, die durch Verdunstung, Aufnahme von Wasser oder Verunreinigungen im Trog herrühren. Nach dreimaligem Wechseln war der Wert meist konstant. Der Brechungsindex der ersten Probe zeigte öfters ausserhalb der Ablesefehler liegende Abweichungen. Anscheinend hat hier das Prisma die Thermostatentemperatur noch nicht angenommen.

Es wurde z. B. beim jeweiligen Ablesen etwa 5 Minuten nach dem Einfüllen für die verschiedenen Füllungen gefunden:

1. 1° 14-05'	oder 1. 52-30'	oder 1. 1° 13-0'	oder 1. 34-35'
2. 1° 14-20'	2. 52-40'	2. 1° 13-25'	2. 34-00'
3. 1° 14-20'	3. 52-40'	3. 1° 13-35'	3. 34-00'
4. 1° 14-20'		4. 1° 13-35'	
		5. 1° 13-35'	

(Die Werte wurden auf 0.05' genau abgelesen.)

Der Ansatz *b* dient dazu, um in besonderen Fällen einen indifferenten Gasstrom durch den Trog leiten zu können, ausserdem um durch Öffnen des Stopfens *d* den Trog vor Zugabe einer neuen Messprobe bis auf wenige Tropfen zu entleeren. Der Trog ist, wie ersichtlich, oben durch einen eingeschliffenen, von Thermostatenwasser durchflossenen Glasheizer *e* hermetisch abgeschlossen.

Der Betrieb der Heliumröhre erfolgte durch einen normalen Funkeninduktor von 20 cm Länge. Es lässt sich eine Spannung von 12 Volt statt 4 Volt anlegen, wenn man weitere 4 MF dem vorhandenen Kondensator parallel schaltet und den Eisenkern mit einer mehrfachen Lage weichen Papiers beklebt oder noch besser einen losen Papierstreifen zwischen Hammer und Kern einsetzt. Der Hammerunterbrecher arbeitet dann weit gleichmässiger, es findet nur geringe Funkenbildung statt und die Röhre brennt ruhig und sehr hell. Ausserdem empfiehlt es sich, den Induktor etwas entfernt aufzustellen, da sonst leicht eine Erschütterung des Apparats eintritt, wodurch das Auge schneller ermüdet und das Ablesen erschwert wird.

2. Die Dichtebestimmungen.

Die bisher zum Füllen der Pyknometer verwendeten Pipetten und Trichter¹⁾ wurden durch den Schliffansatz *D* (Fig. 1) ersetzt, der auf den Schliff des gleichen Vorratsgefässes *B* passte. Das Pyknometer war an einem durch Zahntrieb hoch und tief verstellbaren Stativ befestigt, was das Füllen wesentlich erleichterte. Die Pyknometer wurden mit einem maschinellen Schliff versehen, eine Politur erwies sich als wenig zweckmässig. Für Salze, die nur in kleinen Mengen²⁾ zugänglich waren dienten kleinere Pyknometer von 8 cm³.

¹⁾ Vgl. IX. Mitteilung, C. 3. Eine vorübergehend angewendete Verbesserung bestand in der Anbringung einer Schliffkappe *G* (siehe Fig. 1), die auch bei einer die Messtemperatur übersteigenden Aussentemperatur noch das Arbeiten gestattete.

²⁾ Z. B. im Falle von *RbCl*, *CsCl* und anderen.

statt 20 cm³ Inhalt, deren Genauigkeit noch bei 3 norm. Lösungen ausreicht.

Ausserdem wurde von uns eine neue Pyknometerform *Z* (Fig. 1) ausgearbeitet, die mit der gleichen Genauigkeit wie bisher zu messen gestattet, die sich aber im Gegensatz zu *G* (Fig. 1) auch für Flüssigkeiten mit konkavem Meniskus, z. B. Alkohol eignet. Der Hahn wird mit einem Hauch Fett versehen. Wichtig ist ein vorzüglicher Schliff und ein genaues Ausschleifen der Hahnbohrung auf gleiche Weite mit dem Pyknometerhals, damit an der Stelle *c* sich keine Bläschen festsetzen können. Das Pyknometer wird bei Hahnstellung *a* in den Thermostaten gestellt. Nach Ausgleich der Temperatur wird der Hahn in die Stellung *b* gedreht und die Bohrung durch die seitlichen Öffnungen mit Filtrierpapier getrocknet. Man muss vermeiden, dass an die Öffnung *d* des Schliffes Lösung gelangt.

Die folgenden Werte wurden im hiesigen Laboratorium von Fräulein M. GRESSMANN gemessen und zeigen den Grad der Reproduzierbarkeit der Messungen bei wiederholten Füllungen.

Füllungen mit Wasser (auf Vakuum reduziert).

- | | |
|------------|---|
| 1. 20.1785 | |
| 2. 20.1784 | |
| 3. 20.1780 | Mittelwert = 20.1783 |
| 4. 20.1782 | maximale Abweichung v. Mittelwert = 0.015 ‰ |
| 5. 20.1782 | mittlere " " " = 0.006 ‰ |
| 6. 20.1783 | |

Füllungen mit Alkohol.

- | | |
|------------|---|
| 1. 15.9206 | Mittelwert = 15.9207 |
| 2. 15.9206 | maximale Abweichung v. Mittelwert = 0.013 ‰ |
| 2. 15.9209 | mittlere " " " = 0.008 ‰ |

Füllungen mit Benzol.

- | | |
|------------|---|
| 1. 17.6316 | |
| 2. 17.6315 | Mittelwert = 17.6314 |
| 3. 17.6315 | maximale Abweichung v. Mittelwert = 0.012 ‰ |
| 4. 17.6312 | mittlere " " " = 0.008 ‰ |
| 5. 17.6313 | |

3. Konzentrationsbestimmung.

Die Konzentrationsbestimmung durch Eindampfen wurde dadurch verbessert, dass wir die Möglichkeit des Spritzens und des Wegfliegens von Salzteilen verringerten. Hierzu dient das Köl-

chen *E* (Fig. 1). Solange sich noch Flüssigkeit im Kölbchen befindet, wird bei *a* abgesaugt. Man erreicht durch die stark wirbelnde Luftströmung an der Oberfläche der Flüssigkeit eine sehr rasche Verdampfung. 20 cm³ benötigten 4 Stunden. Schliesslich wird Vakuum bei *b* angesetzt. Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Resultate ist aus folgenden Beispielen ersichtlich:

NaBr (M. GRESSMANN).

1. Eingew. Lösung	= 15.5180,5) g;	Trockenrückst.	= 7.0719,5) g;	<i>p</i>	= 45.573 %
2. „ „	= 18.5197 g;	„	= 8.4400 g;	<i>p</i>	= 45.573 %.

NaNO₃ (W. GEFFCKEN).

1. Eingew. Lösung	= 18.9715 g;	Trockenrückst.	= 8.3249 g;	<i>p</i>	= 43.880 %
2. „ „	= 18.0680 g;	„	= 7.9287 g;	<i>p</i>	= 43.882 %.

Abweichung = 0.05 %₀₀.

RbCl (W. GEFFCKEN).

1. Eingew. Lösung	= 17.8621 g;	Trockenrückst.	= 2.2998 g;	<i>p</i>	= 12.8753 %
2. „ „	= 15.5488 g;	„	= 2.0019 g;	<i>p</i>	= 12.8747 %
3. „ „	= 18.4890 g;	„	= 2.38085 g;	<i>p</i>	= 12.8768 %.

Maximale Abweichung vom Mittel = 0.1 %₀₀.

4. Der Einfluss von Temperaturschwankungen auf die Refraktion.

Es ist bereits in IX. C. 4. berichtet worden, dass bei der Messung des Brechungsindex von Lösungen die Schwankungen der Versuchstemperatur $\ll 0.1^\circ$ waren. Im Gange befindliche Messungen des Temperaturkoeffizienten der Refraktion liessen es als wünschenswert erscheinen, die Grösse dieser Schwankungen genauer festzustellen; sie betrugen bei 45° maximal 0.02° . Da $\frac{dn}{dt} \sim 1 \cdot 10^{-4}$ ist, sind die dadurch bedingten Fehler am Brechungsindex $\ll 1 \cdot 10^{-5}$, also gegenüber den Ablesefehlern zu vernachlässigen. Ein exakteres Konstanthalten der Versuchstemperatur wird sich bei dem PULFRICH'schen Refraktometer in seiner jetzigen Gestalt kaum erzielen lassen, im Gegensatz zu den Dichtemessungen, wo sich die Temperaturschwankungen leicht auf den zehnten Teil der oben angegebenen herunterdrücken lassen. Doch wäre eine unverhältnismässige Steigerung der Temperaturkonstanz bei den Dichtemessungen unzweckmässig, da, wie die folgende Rechnung zeigt, gleiche Temperaturschwankungen bei der Messung von *n* und *d* gleichgrosse Fehler an der Refraktion nach sich ziehen.

Ist nämlich F eine temperaturunabhängige, oder wie im Fall der Refraktion, eine angenähert temperaturunabhängige, Funktion $F = F(\varphi_1, \varphi_2)$, wobei $\varphi_1 = \varphi_1(t)$; $\varphi_2 = \varphi_2(t)$, so gilt:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi_1} \frac{d\varphi_1}{dt} + \frac{\partial F}{\partial \varphi_2} \frac{d\varphi_2}{dt} \right) dt = 0 \quad (3)$$

und daher
$$\frac{\partial F}{\partial \varphi_1} \frac{d\varphi_1}{dt} = - \frac{\partial F}{\partial \varphi_2} \frac{d\varphi_2}{dt}. \quad (4)$$

(3) und (4) gilt selbstverständlich nur für den Fall, dass φ_1 und φ_2 bei exakt gleicher Temperatur bestimmt werden. Für das Experiment wo diese Forderung nicht erfüllt sein kann, gilt hingegen

$$dF = \underbrace{\frac{\partial F}{\partial \varphi_1} \frac{d\varphi_1}{dt_1} dt_1}_{(d_1 F)} + \underbrace{\frac{\partial F}{\partial \varphi_2} \frac{d\varphi_2}{dt_2} dt_2}_{(d_2 F)} \neq 0 \quad (5)$$

und mit Hilfe von (4)

$$dF = \frac{\partial F}{\partial \varphi_1} \frac{d\varphi_1}{dt} (dt_1 - dt_2); \quad dF_{\max} = \frac{\partial F}{\partial \varphi_1} \frac{d\varphi_1}{dt} (|dt_1| + |dt_2|). \quad (6)$$

Es folgt aus (6) für die durch φ_1 und φ_2 verursachten Einzelfehler $d_1 F$ und $d_2 F$ [vgl. (5)]: $\frac{d_1 F}{d_2 F} = \frac{dt_1}{dt_2}$, wodurch die ursprüngliche Behauptung erwiesen ist.

5. Einige Resultate.

Wir geben im folgenden als Belege für die Reproduzierbarkeit unserer Messungen einige Refraktionswerte an, die völlig unabhängig voneinander an verschiedenen, möglichst gleichkonzentrierten Lösungen ermittelt wurden. Nach Formel (22) aus IX. sollte die von Messfehlern herrührende Schwankung maximal betragen:

$$\Delta R = \pm \frac{10^2}{C_v} [6 |\nabla(\Delta n)| + 2 |\nabla(\Delta d)|]. \quad (7)$$

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit zweier Werte dürfen Fehler an n_0 und d_0 nicht berücksichtigt werden¹⁾, da für eine Messreihe stets die gleichen Werte für Wasser verwendet wurden.

Es beträft daher die Schwankung zweier bei gleicher Konzentration gemessener Refraktionen

$$(R - R')_{\max} = \frac{2.0 \cdot 10^{-2}}{C_v}; \quad (R - R')_{\text{wahrsch}} = \frac{0.7 \cdot 10^{-2}}{C_v}.$$

¹⁾ Für $\nabla \Delta n$ ist daher die Hälfte des in (7) angegebenen Wertes, also $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ zu setzen, für $\nabla \Delta d$ nach IX. C. $3 \pm 2 \cdot 10^{-5}$.

Wie in der folgenden Tabelle¹⁾ an einigen Beispielen ersichtlich ist, wird selbst der Wert $(R - R')_{\text{wahrsch}}$ in keinem Fall überschritten.

	C_v	R	$R - R'_{\text{max gemessen}}$	$(R - R')_{\text{wahrsch ber}}$	$(R - R')_{\text{max ber}}$
$\frac{1}{2} \text{HgBr}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.03 \\ 0.03 \\ 0.025 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 15.0 \\ 15.1 \\ 15.1 \end{array} \right\}$	0.1	0.2	0.6
$\frac{1}{2} \text{HgCl}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 0.4 \\ 0.4 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 11.47 \\ 11.47 \end{array} \right\}$	0.00	0.02	0.06
$\frac{1}{3} \text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.0 \\ 1.0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 12.431 \\ 12.435 \end{array} \right\}$	0.004	0.007	0.02
KNO_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2.7 \\ 2.7 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 13.241 \\ 13.242 \end{array} \right\}$	0.001	0.0035	0.008

Der maximale, für die relative Lage der Punkte einer Messreihe massgebliche Fehler reduziert sich gegenüber IX. von $\pm \frac{2.2 \cdot 10^{-2}}{C_v}$ auf $\pm \frac{1.6 \cdot 10^{-2}}{C_v}$. Doch sei hier ausdrücklich hervorgehoben, dass die gegenüber IX. verbesserte Messmethodik nicht so sehr in einer Erhöhung der Genauigkeit besteht, als vielmehr, wie schon eingangs erwähnt wurde, in dem Umstande, dass die früheren mühsamen Messungen nun leicht und ohne besondere Übung von jedermann ausgeführt werden können. Die Tatsache, dass auch die Refraktionsmessungen neueren Datums durchweg ungenauer als die hier veröffentlichten Messungen sind, dürfte ihren Grund vor allem in der Schwierigkeit der genauen Ablesung eines Brechungsindex am gewöhnlichen PULFRICH'schen Refraktometer haben. In der folgenden Tabelle ist eine nach der neuen Methode ausgeführte Messreihe angegeben.

$\frac{1}{3} \text{Al}(\text{ClO}_4)_3$. (W. GEFFCKEN). $t = 25.00^\circ$.

C_v	R
0.9	12.431
1.0	12.435
1.8	12.434
3.0	12.433
4.4	12.437
4.4	12.439
6.0	12.440
6.3	12.443
8.3	12.446

¹⁾ Die Unterlagen für diese Zahlen werden demnächst in einer Arbeit von W. GEFFCKEN mitgeteilt.

²⁾ Aus (7) mit $\rho \cdot n = 2 \cdot 10^{-5}$ [vgl. (2)] und $\rho \cdot d = \pm 2 \cdot 10^{-5}$. Vgl. Fussnote 1.

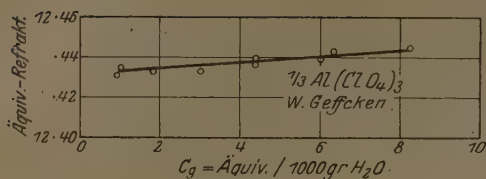


Fig. 2.

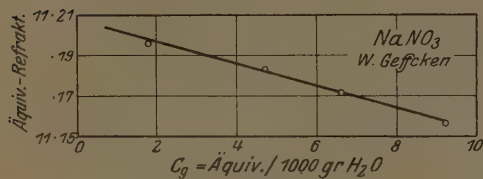
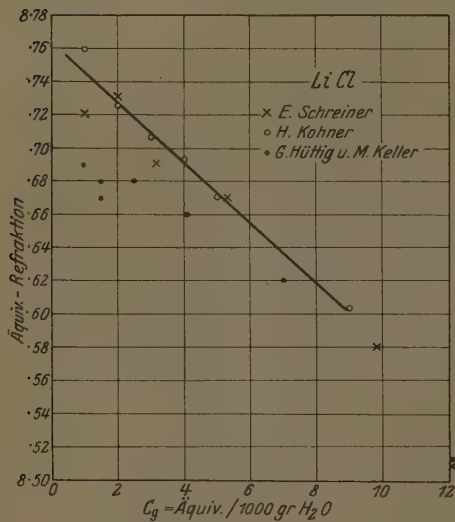
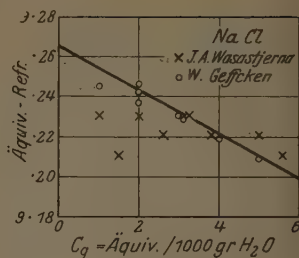
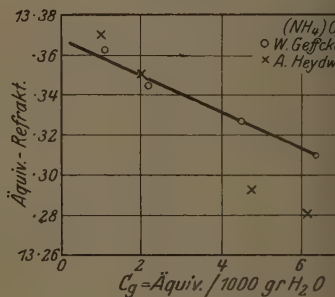
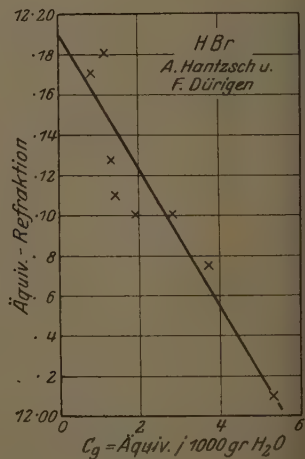


Fig. 3.

Fig. 6³⁾ 4) 5).Fig. 3¹⁾.Fig. 5²⁾.Fig. 7⁶⁾.

- 1) J. A. WASASTJERNA, Act. Soc. scient. Fenn. 50, 61. 1920. 2) A. HEYDWEILER, Physikal. Ztschr. 26, 526. 1925. 3) E. SCHREINER, Z. physikal. Chem. 133, 420. 1928. 4) H. KOHNER IX. 5) H. HÜTTIG und M. KELLER, Z. Elektrochem. 34, 14. 1928. 6) A. HANTZSCH und F. DÜRIGEN, Z. physikal. Chem. 136, 1. 1928.

In den Fig. 2 bis 7 sind ausser dieser noch vier weitere eigene Messungen graphisch aufgetragen, ferner zum Vergleich einige Messungen anderer Autoren.

Die Fig. 2 bis 7 zeigen unmittelbar sowohl an dem Beispiel der eigenen älteren Messungen an $LiCl$ und $NaCl$ (Fig. 6 und 3), sowie insbesondere an den drei neuen Messungen von $Al(ClO_4)_3$, $NaNO_3$ und $(NH_4)Cl$ (Fig. 2, 4 und 5) die erhöhte eigene Messgenauigkeit gegenüber den Messungen der übrigen Autoren.

Herrn Prof. K. FAJANS erlauben wir uns für das ständige Interesse, dass er der Durchführung dieser Arbeit entgegenbrachte, an dieser Stelle unseren herzlichen Dank auszusprechen.

München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-Chem. Abt.
November 1928.

Der Ramaneffekt in Alkoholen.

Von

S. Venkateswaran und A. Karl.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 11. 28.)

Kürzlich entdeckte RAMAN¹⁾ einen neuen Typus sekundärer Strahlung, die alle transparenten Medien aufweisen. Wenn monochromatisches Licht eine Flüssigkeit passiert, so ist die zerstreute Strahlung nicht mehr monochromatisch, ihr Spektrum zeigt vielmehr die Gegenwart mehrerer neuer Linien und zuweilen auch Banden, die in vielen Fällen von einem kontinuierlichen Spektrum begleitet sind. Nach RAMAN werden diese veränderten Strahlungen erzeugt, wenn das primäre Quantum der Strahlung teilweise von den Molekülen absorbiert wird. Das Molekül geht bei diesem Vorgang auf ein höheres Energieniveau über, und der verbleibende Teil des Quantums wird gestreut. Die Differenz zwischen der Frequenz der Primärstrahlung und jener der zerstreuten Strahlung würde so einer Eigenfrequenz des Moleküls entsprechen. Es wurde von RAMAN gezeigt, dass dieses Phänomen allgemein ist; Kristalle, amorphe Substanzen, Flüssigkeiten und Dämpfe zeigen die neuen Linien bzw. Banden von der veränderten Frequenz. Die fundamentale Bedeutung dieser Entdeckung wurde kürzlich von PRINGSHEIM²⁾ besprochen. Die gegenwärtige Abhandlung enthält die Untersuchungen über den Raman-effekt in Wasser, Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Allylalkohol.

Versuchsanordnung.

Die Flüssigkeiten wurden durch wiederholte langsame Destillation im Vakuumdoppelkugelkolben gereinigt, der Äthylalkohol wurde vor der Destillation entwässert. Der Kugelkolben, der die gereinigte Flüssigkeit enthielt, wurde in einem geschwärzten und Wasser ent-

¹⁾ C. V. RAMAN, A New Radiation (Ind. Journ. Phys. 2, 387. 1928). Siehe auch C. V. RAMAN und K. S. KRISHNAN, Nature 121, 501. 1928. ²⁾ Der Ramaneffekt, ein neuer von C. V. RAMAN entdeckter Strahlungseffekt von P. PRINGSHEIM, Naturwiss. 16, 597. 1928.

haltenden Glasbehälter versenkt und das Licht einer 3000 c. p. Quarz-quecksilberbogenlampe in die Flüssigkeit konzentriert. Das Spektrum des seitlich zerstreuten Lichts wurde mit einem Hilgerquarzspektrographen photographiert, die Platten mit einem Hilgermikrometer gemessen und die Wellenlängen der modifizierten Linien auf die Quecksilberlinie als Standard bezogen. HARTMANNs vereinfachte Interpolationsformel wurde angewandt und die entsprechenden Schwingungszahlen im Vakuum aus KAYSERS Tabelle entnommen.

Ergebnisse.

Fig. 1 (b), (c), (d) und (e) zeigt das Spektrogramm des von Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Allylalkohol zerstreuten Lichts. Fig. 1 (a) und Fig. 2 ist das Spektrum der Primärstrahlung. Die Unterschiede in den Schwingungszahlen zwischen der anregenden Spektrallinie und den von ihr angeregten Linien sind berechnet worden. Als ein typisches Beispiel wurde Allylalkohol im Detail in Tabelle 1 ausgearbeitet. Tabelle 2 zeigt die Endresultate, die ähnlich auch in den anderen Flüssigkeiten erhalten wurden.

Besprechung der Ergebnisse.

Die Spektrogramme, die in dieser Abhandlung reproduziert sind, zeigen alle charakteristischen Punkte des Ramanspektrogramms, nämlich 1. neue Linien, 2. Banden, 3. kontinuierliches Spektrum und 4. Verwaschenheit der Linien. Das Spektrum der Sekundärstrahlung von Allylalkohol zeigt Linien, das Spektrum des Wassers nur eine Bande und Amylalkohol schliesslich Linien und kontinuierliches Spektrum. Die Verwaschenheit der Linien, welche sehr bezeichnend für das Ramanpektrum ist, begleitet die intensiven Primärlinien und wird in allen Flüssigkeiten beobachtet. Besonders bemerkenswert ist ein Vergleich des primären Spektrums mit dem Spektrum der in Allylalkohol zerstreuten Strahlung (siehe z. B. in Fig. 1 die Verbreiterung der 4358.3 \AA).

Eine Untersuchung der Tabelle 1 zeigt, dass nahezu alle neuen Linien, die im Spektrogramm der Sekundärstrahlung erscheinen, von den drei stärksten primären Linien 3650.1 \AA , 4046.6 \AA und 4358.3 \AA angeregt sind.

Wasser, das als erstes Glied der Alkoholserie betrachtet werden kann, zeigt eine deutliche 3.0μ entsprechende Bande. Die Bande ist viel schwächer in Methyl- und Äthylalkohol, während in Amyl- und Allylalkohol nahezu scharfe Linien in derselben Lage erscheinen. Die

Gegenwart des kontinuierlichen Spektrums in Amylalkohol erscheint für Flüssigkeiten charakteristisch, und nicht von Unreinheiten verursacht zu sein. Sogar nach sorgfältiger Reinigung ist das kontinuierliche Spektrum bemerkbar. Es wurde von einem von uns in der

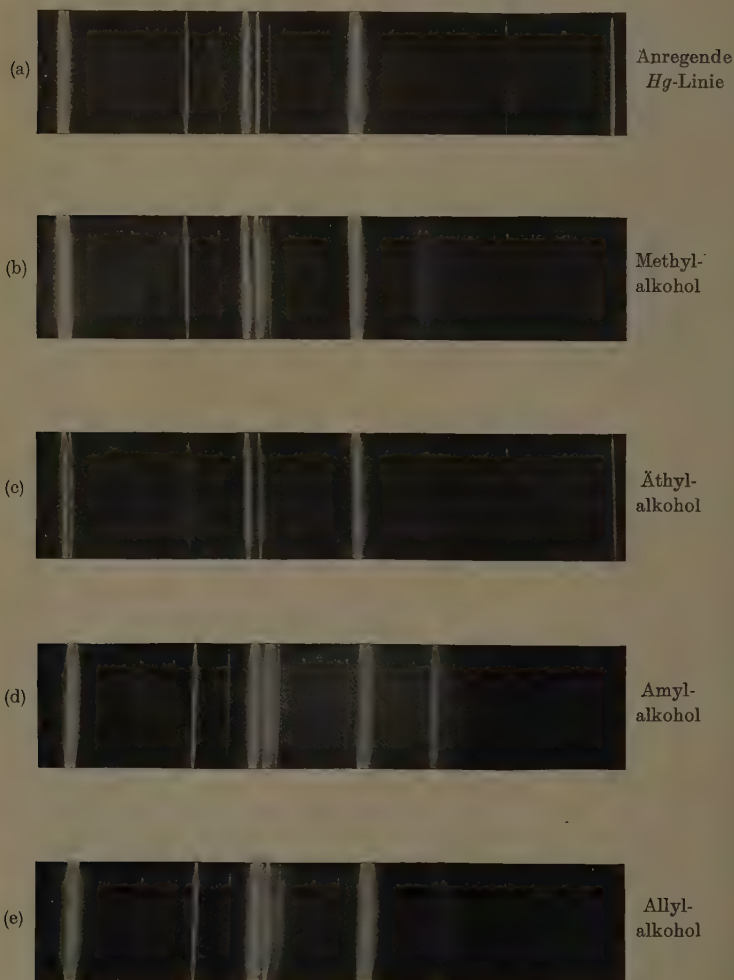


Fig. 1.

Untersuchung des Ramaneffekts in Glycerin und Glycerin-Wassergemischen¹⁾ gezeigt, dass der Ursprung des kontinuierlichen Spektrums, das besonders in dieser Flüssigkeit auffällt, mit ihrer hohen Zähigkeit nahe verwandt ist. Nach dieser Hypothese kann das etwas starke kontinuierliche Spektrum bei der Zerstreuung von Amylalkohol durch die relativ hohe Zähigkeit dieser Flüssigkeit erklärt werden.

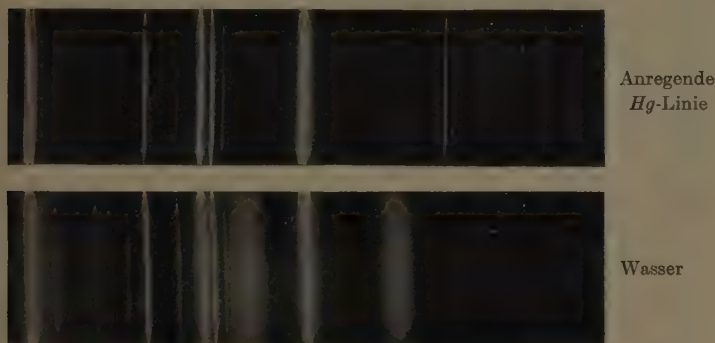


Fig. 2.

Ultrarotspektrum.

Die Unterschiede in der Frequenz zwischen der Primärlinie und die davon angeregten Linien entsprechen den Eigenfrequenzen der Moleküle. Deshalb bietet das Studium des Ramanspektrums eine sehr einfache und genaue Methode für die Ultrarotspektroskopie. Alle charakteristischen Ultrarotfrequenzen der Moleküle können gleichzeitig in einer einzigen Photographie, und deren Werte mit einer weit grösseren Genauigkeit als bei direkten Ultrarotmessungen, erhalten werden. Weiterhin kann die molekulare Frequenz im extremen Ultrarot, das der gewöhnlichen Ultrarotspektroskopie nicht zugänglich ist, leicht und genau bestimmt werden.

Das Ultrarotabsorptionsspektrum des Wassers²⁾ wurde von verschiedenen Forschern umfassend studiert, das des Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Allylalkohols von WENIGER³⁾.

¹⁾ S. VENKATESWARAN, A Study of the Raman Effect in Glycerine and Glycerine-Water mixtures. Ind. Journ. Phys. **3**, 105. 1928.

²⁾ Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen.

³⁾ W. WENIGER, Infra-red Absorption Spectra. Physical Review **31**, 388. 1910.

Tabelle 1. Allylalkohol.

Einfallende Hg-Linien			RAMAN-Linien			Ursprung der modifizierten Linien	
λ ÅE	Frequenz im Vakuum	Intensität	λ ÅE	Frequenz im Vakuum	Intensität	Anregende Hg-Linie	Frequenzdifferenz
3650.1	27389	100					
3654.8	27354	30					
3663.3	27290	30					
3680.0	27166	3					
3704.3	26988	6					
			3724.3	26843	0	3650.1	548
			3739.1	26737	0	3650.1	652
3751.7	26647	5					
3771.0	26511	1					
			3776.3	26473	$\frac{1}{2}$	3650.1	916
			3781.7	26436	$\frac{1}{2}$	3654.8	918
3789.8	26379	10					
3801.7	26297	6					
			3806.7	26262	$\frac{1}{2}$	3650.1	zwei Linien unauflösbar
3820.4	26168	5					
			3829.8	26104	3	3650.1	1285
			3835.3	26066	2	{ 3654.8 3650.1	{ 1288 1323 }
			3844.5	26004	1	3663.3	1286
			3850.1	25966	1	3650.1	1423
			3856.9	25920	1	3650.1	1469
3860.3	25897	5					
			3869.1	25838	0	3663.3	1452
			3883.2	25745	5	3650.1	1644
			3888.6	25709	2	3654.8	1645
3895.3	25665	2					
3902.0	25621	6					
3906.5	25591	20					
3984.0	25093	8					
4046.6	24705	100					
4077.8	24516	30					
			4101.3	24376	2	3650.1	3013
4103.9	24331	10					
			4118.4	24274	4	4046.6	431
			4139.5	24151	1	4046.6	554
			4152.8	24073	0	4046.6	632
			4200.0	23803	2	4046.6	902
			4216.7	23709	2	4046.6	996
			4222.8	23674	2	4046.6	1031
			4236.7	23597	0	4046.6	1108
			4244.0	23556	0	4046.6	1149
			4259.1	23473	1	4077.8	1043
			4269.7	23414	4	4046.6	1291
			4277.9	23369	0	4046.6	1336
			4292.6	23289	2	4046.6	1416
			4302.0	23238	3	4046.6	1467
4313.5	23177						
4339.2	23039						
4347.5	22995						
4358.3	22938						

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Einfallende Hg-Linien			RAMAN-Linien			Ursprung der modifizierten Linien	
λ ÅE	Frequenz im Vakuum	Inten- sität	λ ÅE	Frequenz im Vakuum	Inten- sität	Anregende Hg-Linie	Frequenz differenz
4916.1 4960.4	20336 20154	2 0	4444.1	22495	1	4358.3	443
			4465.6	22387	0	4358.3	551
			4484.0	22295	0	4358.3	643
			4539.3	22024	1	4358.3	914
			4556.6	21940	0	4358.3	998
			4563.5	21907	0	4358.3	1031
			4578.2	21837	2	4358.3	1101
			4590.8	21777	2	4358.3	1161
			4608.6	21693	4	4046.6	3012
			4617.9	21649	2	4358.3	1289
			4626.1	21610	2	4358.3	1328
			4649.3	21503	1	4358.3	1435
			4685.0	21339	0	4347.5	1656
			4697.1	21284	3	4358.3	1654
			5018.5	19921	0	4358.3	3017
			5034.2	19859	1/2	4358.3	3079

Tabelle 2.

Wasser	Methylalkohol		Äthylalkohol		Amylalkohol		Allylalkohol	
	Frequenz- differenz	Inten- sität	Frequenz- differenz	Inten- sität	Frequenz- differenz	Inten- sität	Frequenz- differenz	Inten- sität
Bande bei 3-0 μ					341 450	0 0	437 551 642	2 $\frac{1}{2}$ 0
					767 830	2 2		
			884	5			911 997	1 1
	1031	2			955 1011	1 1	1031 1105	1 2
			1165 1272	2 1	1121	4	1155 1289	2 3
					1339	2	1329 1419	2 2
	1462	1	1461	3	1458	4	1468 1649	2 4
	2832	3	2814 2872	1 2	2880	4		
	2938	2	2930 2973	3 4	2958	4		
							3014 3079	2 $\frac{1}{2}$

Diese Werte sind in Tabelle 3 gegeben und mit dem von den Verfassern erhaltenen verglichen. Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die aus der Lichtzerstreuung erhaltenen Werte mit jenen der direkt gemessenen ziemlich übereinstimmen. Einige neuere Werte im extremen Ultrarot sind oben gegeben. Es ist interessant zu bemerken, dass im Allylalkohol eine Dublettbildung der modifizierten Linien mit den Schwingungszahlen 1105, 1155, 1289, 1329, 1419 und 1468 auftritt. Es ist bedeutsam, dass die Differenz in der Frequenz zwischen den Komponenten von verschiedenen Dubletts nahezu gleichgross ist.

Die Wellenlänge $3.0\ \mu$ wurde mit der $C-H$ -Bande identifiziert und die $7.0\ \mu$ entsprechende modifizierte Linie kann möglicherweise durch die $O-H$ -Gruppe verursacht sein, weil diese in allen Alkoholen und Säuren erscheint.

Polarisation der Sekundärstrahlung.

Die Polarisation der Sekundärstrahlung wurde spektroskopisch im Amylalkohol unter Verwendung eines grossen Nicols vor dem Spektrographen studiert. Zwei Spektrogramme wurden mit gleicher Exposition auf derselben Platte nebeneinander und unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Während der ersten Belichtung war die kürzere Achse des Nicols senkrecht zum primären Strahlungslichtbündel

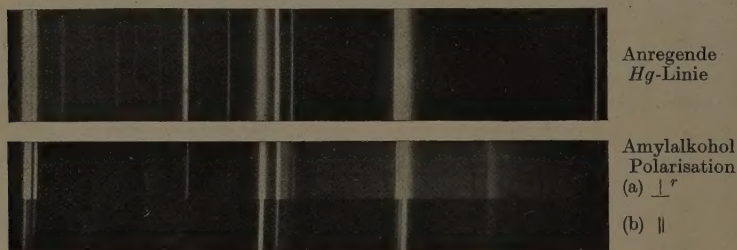


Fig. 3.

und in der zweiten Exposition parallel [siehe Fig. 3 (a) und (b)]. Eine Betrachtung dieses Spektrogramms zeigt, dass alle unmodifizierten Linien (klassische Zerstreuung), wie auch alle neuen Linien und auch das kontinuierliche Spektrum polarisiert sind. Der Polarisationsgrad ist in diesen drei Typen der zerstreuten Strahlungen verschieden. Während alle unmodifizierten Linien nahezu den gleichen Polarisationsgrad haben, sind die verschiedenen neuen Linien verschieden polari-

Tabelle 3.

Wasser.

Breite Bande bei 3.0μ .

Methylalkohol

Frequenzdifferenz	1031	1462	2832	2938	
$\lambda_{Ra} \mu$	9.70	6.84	3.53	3.40	3.0μ (Bande)
$\lambda_{UR} \mu$	9.9	7.0			3.0

Äthylalkohol

Frequenzdifferenz	1165	1272	1461	2814	2872	2930	2973	
$\lambda_{Ra} \mu$	8.84	7.86	6.84	3.55	3.48	3.412	3.363	3.0 (schwache Bande)
$\lambda_{UR} \mu$	11.3		7.0					3.0

Amylalkohol

Frequenzdifferenz	341	450	767	880	955	1011	1121	1339	1458	2880	2958
$\lambda_{Ra} \mu$	29.32	22.22	13.03	12.04	10.47	9.88	8.99	7.47	6.86	3.471	3.380
$\lambda_{UR} \mu$				12.0	10.3	9.8	9.0	7.3	6.9	3.5	

Allylalkohol

Frequenzdifferenz	437	551	642	911	997	1031	1105	1155	1289	1329	1419	1468	1649	3014	3079
$\lambda_{Ra} \mu$	22.88	18.14	15.57	10.97	10.03	9.70	9.05	8.66	7.76	7.52	7.04	6.81	6.06	3.32	3.25
$\lambda_{UR} \mu$				10.9	10.0		9.0	8.3			7.0		6.1		

siert. Alle neuen Linien, die einem bestimmten Frequenzwechsel entsprechen, haben denselben Polarisationsgrad; aber der Polarisationsgrad ist verschieden bei verschiedenen Frequenzunterschieden. Der Polarisationsgrad des kontinuierlichen Spektrums erscheint unabhängig von der Lage im Spektrum.

Zusammenfassung.

1. Die Abhandlung gibt die Ergebnisse des Studiums des Raman-effekts in Wasser, Methyl-, Äthyl-, Amyl- und Allylalkohol. Wasser gibt eine breite 3.0μ entsprechende Bande, die in Methyl- und Äthylalkohol sehr schwach ist, während an gleicher Stelle beim Allyl- und Amylalkohol eine scharfe Linie erscheint.

2. Die Ultrarotfrequenz der Flüssigkeiten wurde berechnet und mit direkten Messungen verglichen.

3. Der Polarisationsgrad der Sekundärstrahlung in Amylalkohol wurde spektroskopisch untersucht. Die unmodifizierten Linien, wie auch die modifizierten und das kontinuierliche Spektrum sind polarisiert.

Wir danken Herrn K. S. KRISHNAN für das unserer Arbeit entgegengebrachte freundliche Interesse.

Calcutta, Chem. Laborat. d. Ind. Assoc. for the Cultivation of Science.
18. Oktober 1928.